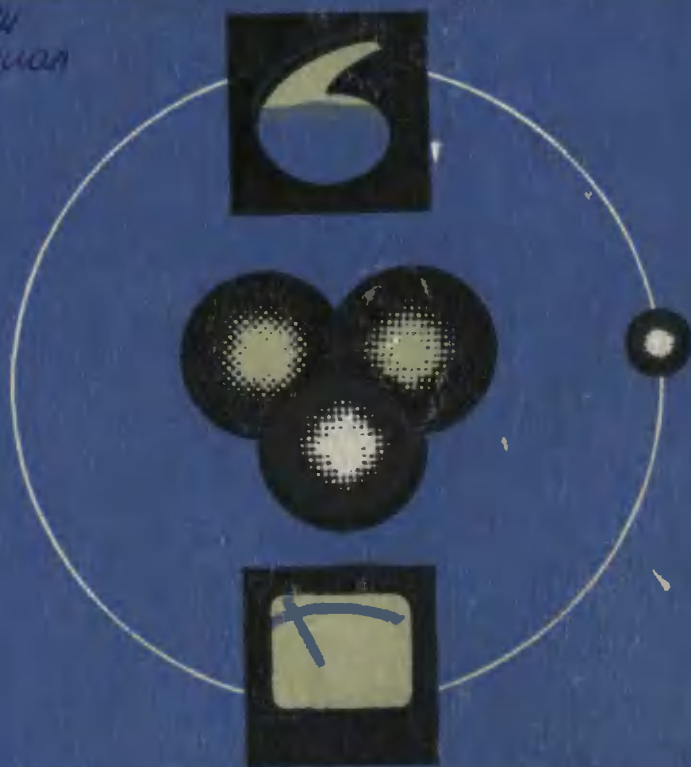


Ю. Я. ФИАЛКОВ

у 54  
ФИАЛ



ПРИМЕНЕНИЕ  
ИЗОТОПОВ  
В ХИМИИ  
И ХИМИЧЕСКОЙ  
ПРОМЫШЛЕННОСТИ

Ю. Я. ФИАЛКОВ

**ПРИМЕНЕНИЕ ИЗОТОПОВ  
В ХИМИИ  
И ХИМИЧЕСКОЙ  
ПРОМЫШЛЕННОСТИ**

ИЗДАТЕЛЬСТВО «ТЕХНІКА»

Киев — 1975

887254

Применение изотопов в химии и химической промышленности. Флакоу Ю. Я. «Техніка», 1975, 240 стр.

В книге рассматриваются общие вопросы изотопии химических элементов, важнейшие свойства стабильных и радиоактивных изотопов и их соединений, основные типы радиоактивного распада, методы работы с радиоактивными и стабильными изотопами. Основное место в книге уделено вопросам применения стабильных и радиоактивных изотопов в химических исследованиях и в химической промышленности. Рассматриваются возможности и границы применения метода меченых атомов, применение изотопов в аналитической и физической химии. Излагаются основы радиационной химии и возможности радиационно-химических методов синтеза. Отдельная глава книги посвящена применению изотопов для разработки технологии промышленных операций и автоматизации методов контроля производства в химической промышленности.

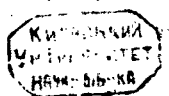
Книга рассчитана на инженерно-технических работников предприятий, научно-исследовательских институтов, а также может быть полезной студентам высших и средних специальных учебных заведений.

Табл. 14, ил. 48, библ. 23.

Рецензент канд. хм. наук Ю. П. Назаренко

Редакция литературы по тяжелой промышленности

Заведующий редакцией инж. В. И. Кравец



Ф  $\frac{31\ 402-065}{M202\ (04)-75}$  90-75

© Издательство «Техніка», 1975 г.

Современную химию невозможно представить без изотопных методов исследования. Пожалуй, нет ни одного раздела экспериментальной химии, где применение изотопов — стабильных и радиоактивных — не привело бы к фундаментальным открытиям. Исследование строения и реакционной способности химических соединений, разработка аналитических методик, кинетические и электрохимические исследования — лишь немногие из областей химии, развитие которых в последние десятилетия в значительной мере связано с применением изотопов.

Химическая промышленность относится к числу основных потребителей энергии радиоактивного распада продуктов деления, расщепляющихся в ядерных реакторах элементов. Широкое внедрение в химическую промышленность радиационно-химических процессов, а также приборов и схем, основанных на изотопных датчиках, уже принесло народному хозяйству нашей страны огромную экономию; несомненно, что в ближайшие годы использование атомной энергии в химической промышленности приобретет масштаб, отвечающий уровню развития атомной промышленности в нашей стране.

Все это настоятельно диктует необходимость широкого знакомства работников химических научно-исследовательских учреждений и химической промышленности с возможностями и перспективами применения изотопов. Эта книга предназначена для первоначального знакомства с

основами применения изотопов для решения разнообразных исследовательских и технологических задач. Автор поставил своей целью дать сжатое, не перегруженное подробностями, но вместе с тем достаточно строгое изложение проблем применения изотопов в химии и химической промышленности. В отечественной литературе имеется ряд изданий, посвященных затронутым в этой книге вопросам. Среди них, в первую очередь, должны быть названы превосходная книга акад. А. И. Бродского «Химия изотопов» (1957 г.) и переведенная с французского книга М. Гайсинского «Ядерная химия» (1961 г.). Хотя эти книги вышли относительно давно, полнота охватываемых ими проблем, сочетающаяся с четкостью и ясностью изложения, позволяет им в полной мере сохранить свое значение. Однако для первоначального знакомства с проблемой эти книги, как и большинство других, весьма обширны и специальные. Именно это обстоятельство побудило автора написать данную книгу.

Отзывы и пожелания просим направлять по адресу: 252601, Киев, 1, ГСП, Пушкинская, 28, издательство «Техніка».

Раздел 1  
**ИЗОТОПИЯ.**  
**СТАБИЛЬНЫЕ И РАДИОАКТИВНЫЕ ИЗОТОПЫ**

**Глава 1. ЭЛЕМЕНТЫ ТЕОРИИ СТРОЕНИЯ АТОМНОГО ЯДРА**

**Протонно-нейтронная модель атомного ядра.** Из весьма значительного числа элементарных частиц, известных в настоящее время, определяющая роль в свойствах образуемых ими атомов принадлежит трем — протону, нейтрону и электрону. Согласно протонно-нейтронной теории строения ядра, предложенной Д. И. Иваненко и В. Гейзенбергом (1932 г.), свойства атомных ядер определяются первыми двумя. Протонно-нейтронная модель предусматривает, что ядра атомов всех элементов состоят из протонов и нейтронов (очевидное исключение представляет водород, атомное ядро которого состоит из одного протона). Число протонов  $p$  в ядре определяет порядковый номер  $Z$  химического элемента в периодической системе элементов Д. И. Менделеева.

Протон и нейтрон, которые объединяются общим наименованием **нуклоны**, имеют почти тождественную массу. Масса нейтрона (1,00866 атомных единиц массы) несколько больше массы протона (1,00727 а. е. м). Приведенные значения относятся к «массам покоя», поскольку в соответствии с одним из основных положений теории относительности масса покоящейся частицы  $m_0$  и масса движущейся частицы  $m$  не равны и связаны соотношением

$$m = \frac{m_0}{\sqrt{1 - \left(\frac{v}{c}\right)^2}}, \quad (1.1)$$

где  $v$  — скорость движения частицы,  $c$  — скорость света в пустоте.

Очевидно, впрочем, что заметные различия  $m$  и  $m_0$  будут наблюдаться лишь при скоростях движения частиц, близких к скорости света.

Масса электрона значительно меньше масс нуклонов: отношение масс протона и электрона составляет 1836,13. Поэтому вся масса атома практически сосредоточена в его ядре. Отсюда массовое число  $A$  связано с порядковым номером простым соотношением

$$A = p + n = Z + n, \quad (1.2)$$

где  $n$  — число нейтронов в ядре.

Помимо близости масс, сходство протона и нейтрона заключается также и в равенстве спинов ( $1/2$ ) и особенно — в возможности самопроизвольного превращения нейтрона в протон. Обладая несколько большей массой, а следовательно, и энергией покоя, изолированный нейтрон характеризуется более неустойчивым по сравнению с изолированным протоном состоянием. Поэтому изолированный нейтрон с периодом полураспада около 13 мин превращается в протон с образованием электрона  $e$  и антинейтрино  $\bar{\nu}$ :

$$n \rightarrow p + e + \bar{\nu} + 0,78 \text{ МэВ}^*. \quad (1.3)$$

Обратный процесс превращения протона в нейтрон, сопровождающийся образованием позитрона  $e^+$  и нейтрино  $\nu$ ,

$$p \rightarrow n + e^+ + \nu - 1,80 \text{ МэВ} \quad (1.4)$$

требует затраты энергии и поэтому не может идти самопроизвольно.

Однако наряду со значительным сходством в свойствах протона и нейтрона имеется ряд различий, первое и самое существенное из которых заключается в отсутствии у нейтрона заряда. Значительно различаются магнитные моменты протона (2,7928 ядерного магнетона) и нейтрона ( $-1,9130$ ; знак минус обусловлен тем, что у нейтрона магнитный момент и механический момент импульса направлены противоположно).

Отсутствие заряда у нейтрона обуславливает существенно различные характеристики прохождения через вещество потоков нейтронов и протонов: проникающая способность первых во много раз выше, чем вторых, так как электростатическое взаимодействие протонов с элементарными частицами вещества приводит к значительной потере их энергии.

**Изотопы.** Очевидно, что число протонов в ядре атома однозначно определяет положение данного элемента в перио-

---

\* МэВ (мегаэлектронвольт) =  $10^6$  эВ (электронвольт).

дической системе элементов. Кроме того, число протонов определяет количество электронов нейтрального атома и, таким образом, обуславливает химические свойства этого атома. Однако при одном и том же  $Z$  (а следовательно, и  $p$ ) атомы могут иметь различные величины  $n$ . Таким образом, в одной клетке периодической системы возможно сосуществование атомов с различными массовыми числами. Химические элементы, имеющие один и тот же порядковый номер, но различную атомную массу, называются **изотопами**.

Строение электронных оболочек также определяется зарядом ядра атома. Вот почему число и расположение валентных электронов у изотопов одного элемента будут практически одинаковы. Отсюда следует тождественность химических свойств этих изотопов. Специфические же свойства ядер атомов этих изотопов, являющиеся функцией атомной массы (устойчивость, радиоактивность и другие), могут существенно различаться. Тонкое исследование свойств изотопов химических элементов показывает, что имеется все же некоторое различие в строении электронных оболочек изотопов одного и того же элемента. Однако различия эти не столь велики, чтобы вызвать заметные расхождения в химических свойствах этих изотопов.

Из соотношения (1.2) следует также, что возможно существование ядер, характеризующихся одинаковыми массовыми числами  $A$ , но различными порядковыми номерами. Такие ядра называются **изобарными**, а отвечающие им химические элементы — **изобарами**. Ядра, содержащие одинаковые числа нейтронов, но различные числа протонов, называются **изотонными**, а отвечающие им элементы — **изотонами**.

Принято массовое число изотопа обозначать индексом вверху справа от химического символа элемента. Так, изотоп водорода с массовым числом два обозначается  $H_1^2$ \* (нижний индекс обозначает порядковый номер элемента); изотоп хлора с массовым числом 35 —  $Cl_{17}^{35}$ , а с массовым числом

---

\* Тяжелый изотоп водорода  $H_1^2$  называется дейтерием (химический символ D); сверхтяжелый изотоп водорода  $H_1^3$  — тритием (Т), легкий изотоп водорода — протием; в химии изотопов под термином «водород», если не дается необходимых оговорок, понимают  $H^1$ .

37 —  $\text{Cl}_{17}^{37}$ . Впрочем, поскольку химический символ элемента однозначно определяет его порядковый номер, чаще всего нижние индексы не приводят, т. е. обозначают изотопы следующим образом:  $\text{H}^2$ ,  $\text{Cl}^{35}$ ,  $\text{Cl}^{37}$  и т. д.

**Энергия связи нуклонов и устойчивость атомного ядра.** Одна из основных характеристик атомного ядра — энергия связи составляющих его частиц. Мерой этой энергии  $E$  является работа, которую необходимо совершить для отрыва друг от друга и разведения в бесконечность всех нуклонов ядра. Энергию связи нуклонов в ядре можно подсчитать с помощью известного соотношения, вытекающего из теории относительности:

$$E = c^2 \Delta m, \quad (1.5)$$

где  $\Delta m$  — дефект массы, т. е. разность между суммой масс нуклонов, составляющих данное ядро, и массой этого ядра. Если обозначить массы протона и нейтрона соответственно через  $m_p$  и  $m_n$ , то масса нуклонов, входящих в ядро атома ( $\Sigma m$ ), будет составлять  $\Sigma m = Zm_p + (A - Z)m_n$ . Энергия же ядра, вычисляемая с помощью дефекта массы  $\Delta m = \Sigma m - m_Z$ , где  $m_Z$  — масса ядра, будет определяться соотношением

$$E = \{[Zm_p + (A - Z)m_n] - m_Z\} c^2. \quad (1.6)$$

Соотношение (1.6) позволяет рассчитать удельную энергию связи нуклонов в ядре, которая представляет собой долю энергии связи, приходящуюся на один нуклон, т. е.  $E_d = \frac{E}{p + n}$ . Так, для ядра гелия

$$E_d = \frac{[(2m_p + 2m_n) - m_{\text{He}}] c^2}{4} = 7,06 \text{ МэВ.}$$

Удельная энергия связи нуклонов закономерно изменяется в зависимости от массового числа, о чем свидетельствует рис. 1. Как видно из рисунка, удельная энергия связи растет с увеличением массового числа, достигая максимального значения в области массовых чисел, равных 50 (приблизительно 8,7 МэВ). Далее с ростом массового числа удельная энергия падает и у последних элементов периодической системы она составляет 7,5 МэВ.

Энергия связи нуклонов в ядре может характеризоваться также величиной коэффициента упаковки — доли дефекта массы, приходящейся на один нуклон:

$$f = \frac{\Delta m}{p + n} = \frac{m_Z - \Sigma m}{A}. \quad (1.7)$$

Наиболее высоким значениям удельной энергии связи будут соответствовать минимальные значения множителя  $f$ . На рис. 2 представлена зависимость упаковочного множителя от массового числа. Упаковочный коэффициент, имеющий сравнительно высокие значения для ядер с малым массовым числом, при увеличении  $A$  быстро убывает и в диапазоне массовых чисел от 40 до 200 претерпевает незначительные изменения. Отрицательное значение коэффициента упа-

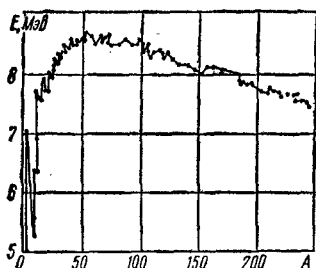


Рис. 1. Зависимость удельной энергии связи нуклонов от массового числа.

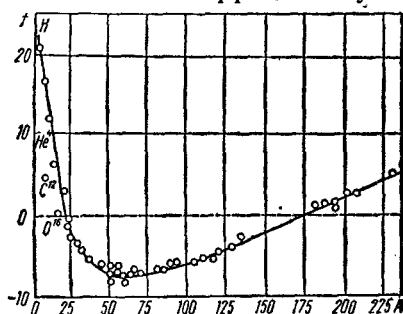


Рис. 2. Зависимость упаковочного множителя от массового числа.

ковки означает, что атомная масса изотопа меньше, чем ближайшее целое число, т. е. в процессе образования ядра этого изотопа высвободилась энергия. Таким образом, ядра, характеризующиеся отрицательными значениями  $f$ , обладают большей устойчивостью по сравнению с ядрами, у которых  $f$  положителен. Обращает на себя внимание, что некоторые легкие ядра:  $\text{He}^4$ ,  $\text{C}^{12}$ ,  $\text{O}^{16}$  выпадают из приведенной на рис. 2 закономерности. Упаковочные множители у них аномально малы, т. е. устойчивость выше, чем та, которой они должны были бы характеризоваться в случае, если бы зависимость  $f - A$  была совершенно монотонной. Бросается в глаза, что все эти «аномальные» ядра имеют массовые числа, кратные четырем.

У всех легких элементов периодической системы атомная масса почти точно равна удвоенному порядковому номеру. Это означает, что число протонов в ядрах наиболее распространенных изотопов этих элементов равно числу нейтронов. На рис. 3 изображена зависимость числа нейтронов в ядрах атомов естественных изотопов химических элементов от числа протонов (или, что одно и то же, порядкового

номера). Как видно из рисунка, до элемента с  $Z = 20$  зависимость  $n - p$  практически совпадает с прямой, идущей под углом  $45^\circ$ , т. е. у всех элементов по  $Z = 20$   $n = p$ . Далее у всех элементов число нейтронов превышает число протонов, причем кривая, характеризующая зависимость  $n - p$ , по мере увеличения  $p$  ( $Z$ ) все больше отклоняется от прямой,

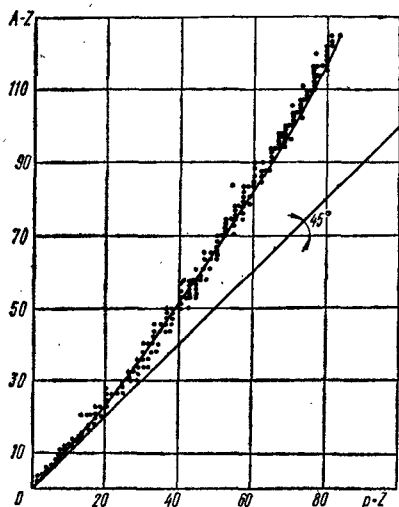


Рис. 3. Зависимость числа нейтронов от числа протонов в ядрах атомов химических элементов.

идущей под углом  $45^\circ$  и характеризующей равенство нейтронов и протонов в ядрах атомов, т. е.

отношение  $\frac{n}{p}$  обладает четко выраженной тенденцией к увеличению с ростом  $Z$ . У тяжелых естественных радиоактивных изотопов отношение  $\frac{n}{p}$  во всех случаях превышает 1,5. Нетрудно заметить качественную связь между величиной  $\frac{n}{p}$  и стабильностью атомного ядра; объяснение этой связи будет дано в разделе, посвященном ядерным силам.

**Ядерные силы. Взаимодействие между нуклонами в ядре.** Изучение энергетических характеристик нуклонов в атомных ядрах показывает, что природа сил, которые обуславливают взаимодействие между нуклонами, приводящее к образованию ядра, существенно иная, чем в случае электростатического или гравитационного взаимодействия. Прежде всего, эти силы действуют на чрезвычайно малых расстояниях, на которых осуществляется взаимодействие: порядка  $2-3 \cdot 10^{-15}$  м. На этих расстояниях ядерные силы во много раз превышают силы электростатического взаимодействия. Однако, в отличие от последних, с увеличением расстояния между нуклонами ядерные силы убывают обратно пропорционально не квадрату расстояния, а гораздо более высоким степеням.

Существование ядерных сил притяжения между нукло-

нами легко доказать, рассматривая закономерности изменения энергии нуклонов в простых ядрах. Очевидно, что возможны три типа взаимодействия в ядре: между протоном и нейтроном ( $p - n$ ), протоном и протоном ( $p - p$ ) и нейтроном и нейтроном ( $n - n$ ).

Большая устойчивость ядра атома тяжелого изотопа водорода дейтерия — дейтерона показывает, что взаимодействие  $p - n$  характеризуется значительной энергией. Сопоставляя энергетические характеристики нуклонов в ядре атома сверхтяжелого изотопа водорода  $H^3$  — тритоне, состоящем из одного протона и двух нейтронов, и в ядре легкого изотопа гелия  $He^3$ , состоящем из двух протонов и одного нейтрона, можно вывести суждение о характере взаимодействия  $p - p$  и  $n - n$ . Выяснилось, что силы притяжения при взаимодействиях всех трех родов практически равны, впрочем, сила взаимодействия  $p - p$  несколько меньше по сравнению с остальными из-за электростатического отталкивания одноименно заряженных протонов.

Весьма плодотворной для выяснения особенностей ядерных сил явилась мезонная теория, выдвинутая и развитая Юкавой. Согласно мезонной теории, каждый нуклон окружен мезонным полем, посредством которого он взаимодействует с другими нуклонами. Подобно тому, как электрическое взаимодействие связано с переносом фотона от одного заряженного объекта к другому, возникновение ядерных сил, согласно мезонной теории, обусловлено переносом частицы, названной мезоном. Свойствам этой частицы хорошо удовлетворяет открытая в 1947 г. частица с массой, равной 270 электронным массам, и названная  $\pi$ -мезоном.

К четко выраженным особенностям ядерных сил относится насыщение. Эта особенность не может быть объяснена только взаимодействиями, по своей природе подобными электрическим. Поэтому в теории ядерных сил значительное место занимают представления об обменном взаимодействии между нуклонами, согласно которым возможно превращение протона в нейтрон путем отдачи положительного  $\pi$ -мезона, причем последний присоединяется к нейтрону, в результате чего образуется протон:  $p + n \rightarrow n + \pi^+ + n \rightarrow n + p$ . Аналогично возможен переход нейтрального  $\pi$ -мезона от протона к протону либо от нейтрона к нейтрону. Суммарная энергия системы нуклон — нуклон при таких переходах остается, естественно, неизменной. Квантовомеханический анализ показывает, что обменные превраще-

ния объясняют ряд проблем, связанных, во-первых, со стабильностью ядер, а во-вторых, с насыщенностью ядерных сил. Так, находит объяснение отмеченный выше факт уменьшения стабильности атомных ядер с увеличением отношения  $\frac{n}{p}$ . Действительно, электростатические силы взаимодействия между двумя протонами, в отличие от ядерных сил,

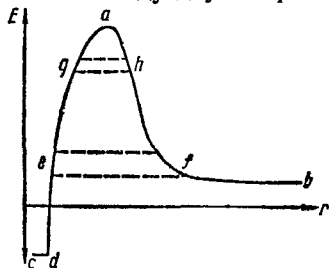


Рис. 4. Потенциальная энергия частицы в ядре.

не являются силами насыщения. Поэтому каждый протон отталкивает любой из остальных протонов, входящих в состав ядра. Вот почему с увеличением порядкового номера силы электростатического отталкивания быстро увеличиваются. Хотя наличие нейтронов в ядре в какой-то степени уменьшает силы отталкивания, однако быстрый рост последних приводит в кон-

це концов к весьма заметной неустойчивости ядер. Действительно, расчет показывает, что, например, в  $\text{Bi}^{209}$  энергия отталкивания протонов на порядок превышает значение этой величины для  $\text{Ca}^{40}$ .

Стабильность ядра характеризуется также вероятностью, с которой может произойти распад этого ядра. Зависимость потенциальной энергии частицы в зависимости от ее расстояния от центра ядра описывается кривой, изображенной на рис. 4. Положительные участки соответствуют отталкиванию частицы от ядра, отрицательные — притягиванию. Участок  $a-b$  кривой рис. 4 отвечает кулоновскому взаимодействию какой-либо положительно заряженной частицы, например, альфа-частицы с ядром. По мере удаления частицы от ядра энергия отталкивания уменьшается. На расстояниях от ядра порядка  $10^{-15}$  м кулоновское взаимодействие заменяется ядерным, т. е. частица будет не отталкиваться, а притягиваться к ядру (участок  $c-d$ ), следовательно, для удаления частицы из ядра необходимо энергию затратить.

Из кривой потенциальной энергии следует, что для самопроизвольного распада ядра частица, вылетающая из ядра, должна обладать энергией, превышающей значение  $a$  на диаграмме. Поскольку участок  $d-a$  называют «барьером», то говорят, что для отрыва от ядра частица должна преодо-

леть потенциальный барьер. Изучение энергетических характеристик радиоактивного распада показывает, что всегда частица, покидающая ядро, обладает энергией, меньшей, чем высота потенциального барьера. Объясняется это тем, что по законам квантовой механики отрыв частицы от ядра может происходить по так называемому туннельному переходу, т. е. при энергиях, меньших, чем высота потенциального барьера. Чем выше расположен туннельный переход и чем он «уже», тем вероятность распада ядра ниже. Так, вероятность распада ядра с туннельным переходом  $ef$  будет выше, чем ядра с переходом  $gh$ . Это означает, что изотоп с атомными ядрами первого типа будет характеризоваться меньшими периодами полураспада по сравнению с ядрами второго типа. Выведены уравнения типа  $\lambda = C \exp [ - f(E, Z, r) ]$ , связывающие вероятность распада ядра  $\lambda$  (в данном случае эта вероятность выражается постоянной радиоактивного распада — см. гл. 3) с энергией частицы, покидающей ядро ( $E$ ), зарядом ядра  $Z$  и расстоянием частицы от центра ядра  $r$ .

Характер зависимости энергии частицы от расстояния от центра ядра является общим для каждого ядра. Поэтому для любого изотопа любого химического элемента существует отличная от нуля (пусть в значительном числе случаев на весьма малую величину) вероятность самопроизвольного распада. Вот почему деление изотопов на стабильные и радиоактивные, как и большинство систем классифицирования в естествознании, является условным (подробнее об этом см. гл. 4).

**Оболочечная модель ядра. «Магические» числа нуклонов.** При рассмотрении вопросов формирования ядра из нуклонов следует учитывать принцип Паули, согласно которому две частицы не могут находиться в совершенно одинаковом состоянии (в химии принцип Паули часто трактуется применительно лишь к квантовым числам электронов, располагающихся на атомных орбиталях). Так, одноименные нуклоны ( $p - p$  или  $n - n$ ) могут соединиться лишь в том случае, если они обладают противоположно направленными спинами. Применение принципа Паули к объяснению некоторых особенностей строения атомного ядра приводит к выводу, что нуклоны в ядре, так же как электроны в электронной оболочке атома, расположены на энергетических оболочках — уровнях. Действительно, эксперимент показывает, что ядра, содержащие 2, 8, 20, 50, 82 либо 126

нуклонов, характеризуются повышенной устойчивостью. Это позволяет предполагать, что именно данные числа отвечают завершённым нуклонным оболочкам. Так, наибольшее число стабильных изотопов имеют кальций и олово — элементы, ядра атомов которых содержат соответственно 20 и 50 протонов. По сравнению с другими весьма распространены ядра, содержащие 20, 50 и 82 нейтрона. Вот почему названный ряд чисел получил наименование «магических».

Ядра, содержащие «магические» числа нуклонов, характеризуются рядом иных особенностей. Такие ядра, например, гораздо хуже по сравнению с другими захватывают нейтроны.

Принцип Паули весьма естественно объясняет первые три из «магических чисел». Для объяснения следующих чисел этого ряда необходим ряд дополнительных предположений.

Принцип Паули имеет ещё одно важное следствие, предсказывая, что ядра, образованные чётным числом протонов и чётным числом нейтронов, будут обладать особенно высокой стабильностью. Данной совокупности квантовых чисел, характеризующих состояния частиц в пространстве, могут отвечать только два протона и два нейтрона со спинами, направленными противоположно друг другу. Совокупность двух протонов и двух нейтронов представляет собою подобие завершённой подоболочки. Особенно высокой стабильности ядер следует ожидать в тех случаях, когда нуклоны характеризуются одинаковыми пространственными координатами. Это возможно в случае, если количество протонов и нейтронов в ядре одинаково.

Различия в энергетическом состоянии частиц в ядрах одних и тех же изотопов приводят к существованию ядерных изомеров. Изомеры характеризуются различной устойчивостью ядер, выражающейся (в случаях, если изотопы радиоактивны) в различной скорости радиоактивного распада.

## Глава 2. СТАБИЛЬНЫЕ ИЗОТОПЫ

**Открытие изотопии.** Открытие явления изотопии тесно связано с работами по изучению радиоактивности. Работами Марии и Пьера Кюри и их последователей был обнаружен ряд естественных радиоактивных элементов и подробно исследованы продукты распада этих элементов. Тщательное

изучение продуктов распада естественных радиоактивных элементов создало затруднения в расположении этих «дочерних» элементов в периодической системе. Между самым тяжелым из известных тогда элементов ураном и последним из устойчивых элементов висмутом не могло располагаться более 8—10 элементов. Между тем, число членов всех радиоактивных семейств превышало три десятка. В то же время углубленное изучение химических свойств продуктов распада различных радиоактивных элементов показало, что различные «дочерние» элементы, принадлежащие к различным радиоактивным рядам и характеризующиеся различной атомной массой, тем не менее обладают тождественными химическими свойствами. Так, продукт распада урана — уран-Х, выделенный из продуктов распада тория — радиоторий и элемент «ионий», также содержащийся в продуктах распада урана, неразличимы по химическим свойствам. Атомные же массы этих элементов составляют соответственно 234, 228 и 230. Различными оказываются и радиоактивные свойства этих элементов. Аналогичная картина наблюдалась у пары элементов мезоторий I (продукт распада тория) — радий. Атомная масса мезотория I равна 228, период полураспада его составляет приблизительно семь лет. Атомная масса радия, как это установили еще супруги Кюри, равна 226, период полураспада превышает полторы тысячи лет. Химические же свойства этих двух, на первый взгляд, совершенно разных элементов оказались одинаковыми.

Все эти противоречия были устранены гипотезой, которую высказал в 1910 г. Содди. Он предположил, что могут существовать разновидности химических элементов, которые будут иметь различную атомную массу и радиоактивные свойства. Содди дал этим разновидностям название «изотопы» (по-гречески — «занимающие одно место»). Причины образования при радиоактивном распаде различных элементов изотопов одного элемента нашли свое объяснение при применении правила сдвига к изучению радиоактивных семейств (см. гл. 3).

Вначале явление изотопии считалось присущим только элементам семейств радиоактивных рядов. Но открытие Томсоном в 1912 г. метода магнитного анализа газов и дальнейшее усовершенствование этого метода Астоном показало, что изотопы существуют у большинства элементов периодической системы. Магнитный анализатор Томсона позволил

провести определение атомных масс некоторых газов. Так, Томсоном было обнаружено, что неон состоит из двух изотопов с массами 20 и 22. Астон, усовершенствовав прибор Томсона, создал масс-спектрометр — прибор, позволяющий изучать изотопный состав химических элементов и их соединений. С помощью масс-спектрометра подробно исследован изотопный состав всех элементов периодической системы, т. е. атомные массы различных изотопов и их процентное содержание в каждом из элементов. Схема и принцип работы масс-спектрометра будут описаны ниже.

**Классификация стабильных изотопов.** Одним из наиболее естественных признаков, положенных в основу классифицирования изотопов, является стабильность ядер. В соответствии с этим изотопы делятся на стабильные и радиоактивные. К первым относятся изотопы, ядра атомов которых не претерпевают самопроизвольных изменений в течение сколь угодно долгого времени. К радиоактивным относятся изотопы, ядра атомов которых самопроизвольно распадаются. Относительность такого классифицирования следует уже из рассмотрения туннельного эффекта распада ядра, приведенного в предыдущей главе. В гл. 4 этот вопрос будет рассмотрен подробнее.

Количество известных в настоящее время изотопов превышает 1500. Однако стабильными из них являются только около трехсот. Имеется ряд попыток создания периодической системы изотопов, которая подобно периодической системе химических элементов поясняла бы связь различных характеристик изотопов с их массовым числом и зарядом ядра, а также позволила бы предсказать свойства еще не открытых изотопов. Однако системы, которую можно было бы считать удачной хотя бы в первом приближении, до настоящего времени не существует, что можно считать естественным, поскольку громадное число изотопов, обладающих необычайно разнообразными физическими и химическими свойствами, делает задачу разработки подобной системы весьма сложной. Однако целый ряд закономерностей в распространении стабильных изотопов, представляющих чрезвычайно большой интерес для химии и имеющих большое значение для решения ряда важнейших вопросов современной системы мироздания, вскрыт. Некоторые из них излагаются ниже.

Все элементы с  $Z$  от 1 до 82 (свинец) имеют, по крайней мере, по одному стабильному изотопу, за исключением эле-

ментов с  $Z = 43$  (технеций) и  $Z = 61$  (прометий), которые не имеют ни одного стабильного изотопа \*. В большинстве случаев каждый элемент имеет по несколько стабильных изотопов. Так, например, кремний состоит из трех стабильных изотопов, имеющих массовые числа 28, 29 и 30. У кальция шесть стабильных изотопов с массовыми числами 40, 42, 43, 44, 46 и 48. Олово имеет девять стабильных изотопов: 112, 114—120 и 122. Таким образом, атомная масса естественного химического элемента представляет собою среднее арифметическое атомных масс, составляющих этот элемент изотопов (пропорционально, разумеется, их содержанию). Пятнадцать элементов имеют по одному стабильному изотопу: фтор ( $A=19$ ), натрий (23), алюминий (27), фосфор (31), скандий (45), ванадий (51), марганец (55), кобальт (59), мышьяк (75), иттрий (89), ниобий (93), родий (103), йод (127), цезий (133), тантал (181). Обращает на себя внимание тот факт, что все эти одиночные изотопы имеют нечетные массовые числа и порядковые номера.

Отсутствие стабильных изотопов у элементов с порядковыми числами 43 и 61 объясняется правилом, сформулированным Маттаухом: если имеются два изобара, заряды ядер которых различаются на единицу, то, по крайней мере, один из них должен быть неустойчивым. Разберем правило Маттауха на примере элемента с  $Z = 61$ . У элемента с порядковым номером 60 — неодима — существуют стабильные изотопы с массовыми числами 142, 143, 144, 145, 146, 148 и 150. У элемента с  $Z = 62$  — самария — изотопы с массовыми числами 144, 147, 148, 150, 152, 154, 159. Таким образом, у элемента 61 не может быть устойчивых изотопов с массовыми числами от 142 до 150. Что же касается гипотетических изотопов элемента 61 с массовыми числами меньше 142 и больше 150, то существование таких вряд ли возможно, потому что первые обладали бы дефицитом, а вторые — избытком нейтронов по отношению к протонам, что привело бы к слишком уж значительным отклонениям от кривой  $n - p$  (см. рис. 3) и сделало бы ядра неустойчивыми.

Можно классифицировать все ядра в зависимости от числа входящих в их состав протонов и нейтронов. Классификация эта будет выглядеть следующим образом:

\* Далее (гл. 4) будет показано, что к этим двум элементам надо, строго говоря, прибавить, по крайней мере, еще 4 элемента с порядковыми номерами 59 (Pr), 65 (Tb), 67 (Ho) и 79 (Au).

а) ядра, содержащие четное количество протонов и четное количество нейтронов ( $O_8^{16}$ ,  $S_{16}^{32}$ ,  $Ti_{22}^{48}$ );

б) ядра, содержащие нечетное количество протонов и нечетное количество нейтронов ( $Li_3^6$ ,  $N_7^{14}$ );

в) ядра, содержащие четное количество протонов и нечетное количество нейтронов ( $Ne_{10}^{21}$ ,  $Ca_{20}^{43}$ ,  $Ba_{56}^{135}$ );

Таблица 1

Относительное содержание атомов различных типов  
в природных элементах

| Элемент  | Порядковый номер | Массовое число | Тип атома | Содержание, % (по массе) |
|----------|------------------|----------------|-----------|--------------------------|
| Кислород | 8                | 16             | $4q$      | 99,758                   |
|          |                  | 17             | $4q + 1$  | 0,039                    |
|          |                  | 18             | $4q + 2$  | 0,203                    |
|          |                  |                |           |                          |
| Кальций  | 20               | 40             | $4q$      | 96,92                    |
|          |                  | 42             | $4q + 2$  | 0,64                     |
|          |                  | 43             | $4q + 3$  | 0,129                    |
|          |                  | 44             | $4q$      | 2,13                     |
|          |                  | 46             | $4q + 2$  | 0,003                    |
|          |                  | 48             | $4q$      | 0,178                    |
| Титан    | 22               | 46             | $4q + 2$  | 7,99                     |
|          |                  | 47             | $4q + 3$  | 7,32                     |
|          |                  | 48             | $4q$      | 73,99                    |
|          |                  | 49             | $4q + 1$  | 5,46                     |
|          |                  | 50             | $4q + 2$  | 5,25                     |

г) ядра, содержащие нечетное количество протонов и четное количество нейтронов ( $F_9^{19}$ ,  $Cu_{29}^{63}$ ,  $Ag_{47}^{107}$ ).

Более половины всех известных ядер принадлежит к группе «а», что совершенно естественно, если учесть повышенную стабильность таких ядер (см. гл. 1). Напротив, весьма малое количество ядер соответствует группе «б» (известно всего четыре изотопа:  $H_1^2$ ,  $Li_3^6$ ,  $B_5^{10}$ ,  $N_7^{14}$ ). Остальные ядра разделяются между группами «в» и «г» приблизительно поровну.

Существует также классификация ядер по общему числу содержащихся в них нуклонов. Если поделить массовое число изотопа на четыре, то в зависимости от того, делится ли массовое число без остатка, или от того, какое число при таком делении получается в остатке, можно различить

четыре типа ядер:  $4q$ ,  $4q + 1$ ,  $4q + 2$ ,  $4q + 3$ . Рассмотрение изотопного состава химических элементов показывает, что в подавляющем большинстве случаев, когда природный элемент состоит из смеси нескольких изотопов, преобладающим является изотоп типа  $4q$ . В табл. 1 приведен изотопный состав некоторых элементов.

**Закономерности распространения стабильных изотопов в природе.** Выводы о стабильности атомных ядер, изложенные в гл. 1, в значительной степени объясняют особенности химического состава земной коры, нашей планеты в целом, а также Луны и метеоритов.

Общеизвестно, что содержание химических элементов в земной коре характеризуется сильной неравномерностью. Действительно, различие в содержании элементов в доступной непосредственному изучению земной оболочке

(лито-, гидро- и атмосфере) составляет 18 порядков. Если расположить все элементы в порядке убывания их содержания в земной коре (кларки), то окажется, что первые три элемента:  $O + Si + Al$  составляют 82,58% массы земной коры, а первые девять элементов:  $O, Si, Al, Fe, Ca, Na, Mg, K, H$  — 98,13%. Таким образом, на долю девяти элементов приходится практически вся масса коры земного шара. Остальные 81 естественных химических элементов периодической системы составляют лишь незначительную — менее двух процентов — примесь к этим девяти элементам — «гигантам».

Оказывается, что принадлежность изотопа к определенному типу обуславливает его распространенность в земной коре. В табл. 2 приведена распространенность атомов четырех типов (а также не входящих в систематику по  $4q$  атомов водорода). Из таблицы следует, что тип  $4q$  решительно преобладает над всеми иными. Поскольку энергетически этот тип особенно выгоден, вероятность образования ядер типа  $4q$  при формировании химических элементов из протовещества либо при остывании горячей материи выше, чем ядер иных типов. Это обстоятельство в значительной степени

Таблица 2

**Распространенность изотопов различных типов в земной коре**

| Тип атома | Содержание в земной коре |                  |
|-----------|--------------------------|------------------|
|           | Атомная доля, %          | Массовая доля, % |
| $4q$      | 74,81                    | 86,81            |
| $4q + 1$  | 0,01                     | 0,01             |
| $4q + 2$  | 0,05                     | 0,05             |
| $4q + 3$  | 7,91                     | 12,68            |
| H         | 17,24                    | 1,00             |

объясняет закономерности распространения химических элементов в земной коре. Действительно, если принять содержание элементов «гигантов» за 100, то массовая доля изотопов типа  $4q$  составит 87 %. Если же учесть, что алюминий, по всей видимости, образовался в земной коре при протонном распаде неустойчивого изомера кремния, а изотоп

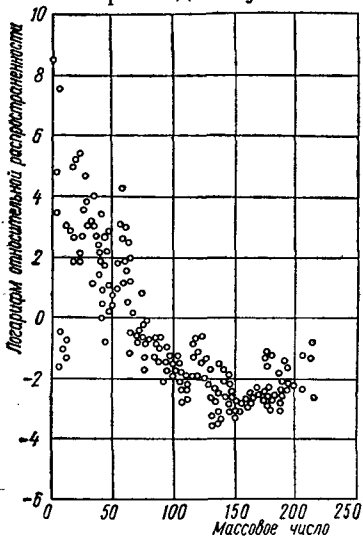


Рис. 5. Зависимость логарифма относительной распространенности изотопов от массового числа.

калия с атомной массой 40, который в свое время несомненно был преобладающим изотопом этого элемента, в настоящее время в значительной степени распался вследствие своих радиоактивных свойств (см. гл. 4); то решающая роль изотопов  $4q$  в формировании земной коры становится очевидной.

Изотопы, ядра которых содержат «магические» числа нуклонов, характеризуются повышенным по сравнению с соседними изотопами содержанием в земной коре. На рис. 5 логарифм относительной распространенности изотопа в земной коре представлен как функция массового числа. На диаграмме явственно просматриваются всплески, отвечающие «магическим» числам (50, 82, 126).

Разумеется, не одни лишь особенности строения атомных ядер изотопов определяют содержание элементов в земной коре. Важное значение имеет и геологическая история элемента (так, в земной коре наблюдается дефицит легколетучих элементов — ртути, элементов подгруппы серы и т. п.). Однако тип атомного ядра изотопа, несомненно, относится к числу решающих факторов.

Относительное содержание изотопов в метеоритах и исследованных образцах лунного грунта лишь в деталях отличается от закономерностей, установленных для земной коры. Так же, как в земной коре, преобладающими изотопами там являются  $O^{16}$  и  $Si^{28}$ , так же весьма велико содержание алюминия, кальция, магния и железа (в случае метео-

ритов возможны значительные вариации химического состава, обусловленные принадлежностью метеоритов к одной из трех основных групп: каменным, железо-каменным и железным).

Значительное преобладание изотопов типа  $4q$  особенно бросается в глаза, если рассматривать химический состав Земли в целом (с той степенью приближенности, с которой эти данные известны в настоящее время). В табл. 3 приводят-

Таблица 3

Средний химический состав Земли, % (по массе)

| Fe    | O     | Si    | Mg    | Ni   | S    | Ca   | Al   | Co   | Na   | K    | Ti   |
|-------|-------|-------|-------|------|------|------|------|------|------|------|------|
| 35,39 | 27,79 | 12,64 | 17,00 | 2,70 | 2,74 | 0,61 | 0,44 | 0,20 | 0,14 | 0,07 | 0,04 |

ся данные по содержанию в земле наиболее распространенных элементов. Как видно из таблицы, самым распространенным элементом является железо (благодаря тому, что ядро нашей планеты на  $3/4$  состоит из этого элемента). Интересно, что именно на Fe приходятся экстремумы на графиках зависимости от массового числа удельной энергии связи нуклонов (см. рис. 1) и упаковочного множителя (см. рис. 2). Таким образом, высокое содержание железа полностью отвечает его наиболее выгодным энергетическим характеристикам. Можно считать поэтому, что железо будет преобладающим элементом на любой, не очень отличающейся по природе (и, прежде всего, по размерам) от Земли, планете каждой планетной системы.

Особенности распространения изотопов в Солнечной системе также обнаруживают тесную зависимость от качественного и количественного составов атомного ядра. На рис. 6 изображена зависимость относительного распространения химических элементов в Солнечной системе от порядкового номера. Обращает на себя внимание четко выраженная тенденция к уменьшению распространенности с повышением порядкового номера (а следовательно, и массового числа). Во всех случаях элемент с нечетным  $Z$  распространен в меньшей степени, чем два соседних элемента с четным порядковым номером. Это является следствием отмечавшейся в предыдущей главе повышенной стабильности ядер, содержащих четное число нуклонов. Хотя в данном случае водород и гелий являются абсолютно преобладающими элементами (что не удивительно, поскольку основная масса

Солнечной системы сосредоточена в Солнце, которое практически состоит из названных двух элементов), железо и здесь характеризуется резко выраженной повышенной распространенностью.

Закономерности распространения химических элементов во Вселенной изучены в гораздо меньшей степени. Как

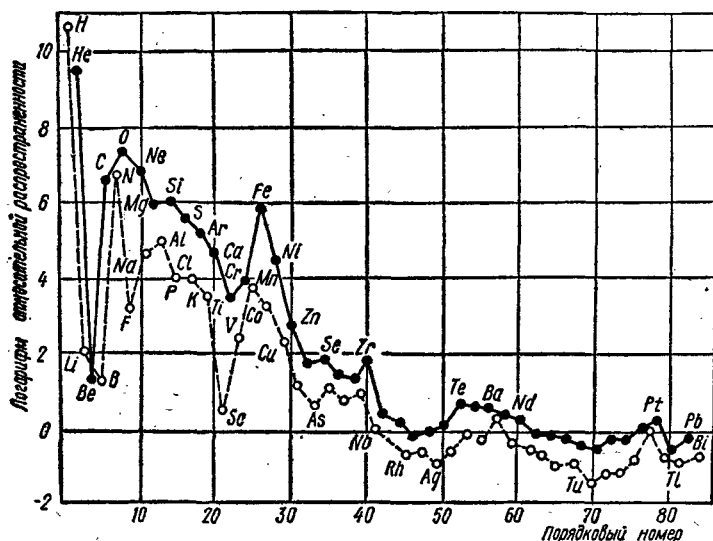


Рис. 6. Зависимость логарифма относительной распространенности химических элементов от порядкового номера (сплошная линия — элементы с четным порядковым номером, штриховая — с нечетным).

известно, материя во Вселенной находится в двух состояниях: холодном и горячем. Холодная материя составляет планеты, метеориты, кометы, а также межзвездное вещество; горячая — вещество звезд. О химическом составе холодной материи можно судить лишь на основании изучения нашей планеты, метеоритов и Луны. Можно предполагать, что, поскольку энергетические характеристики атомных ядер должны быть одинаковыми для любого участка Вселенной, всюду закономерности распространения химических элементов будут, в общем, одинаковыми. Но пока это, разумеется, предположение — не больше.

О химическом составе горячей материи несколько подробнее будет сказано в гл. 4. Здесь же можно отметить, что спектральные методы позволяют с достаточной точ-

ностью определять химический состав даже весьма отдаленных звезд. Так же, как и в Солнечной системе, основными элементами Вселенной являются водород и гелий.

**Закон постоянства изотопного состава.** Громадный экспериментальный материал по определению атомных масс различных изотопов, а также по соотношению изотопов одного и того же элемента приводит к выводу, что изотопный состав химических элементов всегда постоянен, независимо от местонахождения элемента и того, в какое соединение входит данный элемент. Это положение является настолько общим, что получило наименование закона постоянства изотопного состава.

Возьмем в качестве примера элемент хлор. Изотопный состав хлора, добытого из солей морской воды, из различных минералов, выделенного из животных или растительных организмов и, наконец, из тщательно очищенных для исследовательских целей химических препаратов, во всех случаях оказывается тождественным: 75,6%  $\text{Cl}^{35}$  и 24,4%  $\text{Cl}^{37}$ . Нетрудно подсчитать, что смесь изотопов хлора  $\text{Cl}^{35}$  и  $\text{Cl}^{37}$  в таком соотношении приводит к известному значению атомной массы этого элемента: 35,457.

Целый ряд факторов приводит к выводу, что постоянство изотопного состава наблюдается также и на небесных телах. Имеются многочисленные данные по определению изотопного состава элементов, входящих в состав метеоритов.

Таблица 4

Сравнение изотопного состава железа земного и метеорного происхождения

| Железо    | Содержание изотопов, % |       |      |      |
|-----------|------------------------|-------|------|------|
|           | 54                     | 56    | 57   | 58   |
| Земное    | 5,81                   | 91,64 | 2,21 | 0,34 |
| Метеорное | 5,80                   | 91,77 | 2,13 | 0,30 |

В табл. 4 сравнивается изотопный состав железа земного происхождения и железа, добытого из метеоритов. Из таблицы следует, что практически нет расхождения в изотопном составе железа земного и внеземного происхождения. К аналогичным результатам приводит определение изотопного состава других элементов метеорного происхождения,

а также изучение уже достаточно многочисленных образцов лунного грунта. Спектральный анализ Солнца и звезд также показывает, что изотопный состав обнаруженных там элементов не отличается от земного.

Все эти факты позволяют придать положению о постоянстве изотопного состава химических элементов значение закона и распространить его на масштабы Вселенной.

Универсальность закона постоянства изотопного состава становится понятной, если учесть, что при геологических процессах практически не происходит изменения изотопного состава химических соединений. Таким образом, первоначальный изотопный состав химических элементов, определяющийся единственно энергетическими характеристиками ядер, остается неизменным.

Отклонения от закона постоянства изотопного состава в большинстве случаев легко пояснимы. Одна из причин отклонения — радиоактивный распад естественных радиоактивных элементов и ядерные реакции, вызываемые элементарными частицами, выделяющимися при этом распаде. Так, например, в различных свинцовых месторождениях преобладает либо  $Pb^{206}$ , либо  $Pb^{208}$ . Дело в том, что свинец является конечным продуктом радиоактивного распада двух естественных радиоактивных элементов: урана и тория. «Урановый» свинец имеет массовое число 206, «ториевый» — 208. Стронций, выделенный из слюды, которая содержит рубидий, на 100% состоит из изотопа с массой 87. В то же время содержание  $Sr^{87}$  во всех прочих природных соединениях этого элемента немногим больше 7%. Причина этой аномалии — в естественной радиоактивности  $Rb^{87}$ . Выбрасывая  $\beta$ -частицу, последний превращается в  $Sr^{87}$ .

Ядерные реакции — причина различия изотопного состава неона, окклюдированного в некоторых минералах, и атмосферного неона. Так, отношение  $Ne^{21} : Ne^{20}$  в неоне, добытом из монацита, в 370 раз превышает это отношение для воздуха. Причина этого — в образовании  $Ne^{21}$  при столкновении  $\alpha$ -частиц, образующихся при распаде входящих в состав монацита естественных радиоактивных элементов, с атомами тяжелого изотопа кислорода:  $O^{18} + He^4 \rightarrow Ne^{21} + n^1$ .

Наблюдаются также отклонения от постоянства изотопного состава, связанные с природным фракционированием изотопов химических элементов. Незначительные различия физических свойств соединений изотопов становятся

причиной столь же незначительных вариаций в изотопном составе, возникающих при различных природных процессах: испарении или замерзании вод, деятельности животных или растительных организмов и т. п. Отклонения эти большей частью настолько незначительны, что для их обнаружения необходимы особо точные методы исследования.

Подробное изучение изотопного состава природных вод было предпринято А. И. Бродским. Установлено, что воды различных больших рек имеют постоянный изотопный состав. Воды же морей и океанов, как правило, содержат пусть чрезвычайно незначительное, но вполне определимое повышенное количество тяжелых изотопов водорода и кислорода. Это объясняется тем, что процессы испарения воды ведут к повышению содержания тяжелых изотопов, так как температура кипения тяжеловодородной и тяжело-кислородной воды выше температуры кипения «обычной» воды (подробнее об этом см. ниже). Разумеется, если бы воды морей и океанов постоянно не разбавлялись речными водами и водами атмосферных осадков, то содержание тяжелых изотопов водорода и кислорода в них постоянно увеличивалось бы.

Весьма интересны вариации изотопного состава, вызываемые жизнедеятельностью бактерий. Так, было найдено, что бактерии, восстанавливающие сульфат природных вод до сероводорода, ведут к обогащению сероводорода легким изотопом серы  $S^{32}$ . Поэтому можно обнаружить заметное отличие изотопного состава сульфатов от изотопного состава сульфидов бактериального происхождения. Это обстоятельство было остроумно использовано для приблизительного установления времени зарождения жизни на Земле. Исследовался изотопный состав сульфатов и сульфидов в пластах, соответствующих различным геологическим эпохам. Выяснилось, что с увеличением возраста породы различие в изотопном составе сульфатов и сульфидов уменьшается, полностью исчезая в породах, образовавшихся приблизительно 800 млн. лет назад. К этому сроку было отнесено возникновение микробно-бактериальной формы жизни на нашей планете.

Было найдено также, что некоторые бактерии, вызывающие процессы брожения, приводят к фракционированию изотопов. Так, в пиве содержание тяжелого изотопа водорода несколько выше, чем в исходной воде. О причинах такой

удивительной особенности некоторых микроорганизмов в настоящее время можно делать лишь предположения, степень достоверности которых неясна.

**Изотопный эффект.** Влияние изотопии на физические свойства химических соединений. Соединения, имеющие одинаковый химический, но различный изотопный состав, называются изотопными разновидностями. Изотопные разновидности по своим физическим и физико-химическим свойствам различаются тем сильнее, чем больше относительные различия в массах тех изотопов, состав которых варьируется. Эти различия называются изотопными эффектами.

Различия в массах, а следовательно, и величины изотопного эффекта зависят от атомной массы изотопа, состав которого варьируется. Действительно, массы молекул  $\text{H}_2^1$  и  $\text{H}_2^2$  отличаются от массы  $\text{H}_2^1$  соответственно на 100 и 200%; у молекул  $\text{Br}_2^{79}$  и  $\text{Br}_2^{81}$  это различие будет составлять уже 2,5%, а массы изотопов урана 235 и 238 различаются всего на 1,3%.

Изотопный эффект будет тем меньше, чем ниже содержание в сравниваемых соединениях элемента с различным изотопным составом. Так, хотя молекулярные массы  $\text{H}_2^1$  и  $\text{H}_2^2$  различаются на 100%, молекулярные массы  $\text{CH}_3^1\text{COOC}_2\text{H}_5^1$  и  $\text{CH}_3^2\text{COOC}_2\text{H}_5^2$  различаются всего на 8,3%, а молекулярная масса соединения  $\text{CH}_3^2\text{COOC}_2\text{H}_5^1$  на 3,3% превышает молекулярную массу  $\text{CH}_3^1\text{COOC}_2\text{H}_5^1$ . Приведенные расчеты сделаны в предположении, что произошло 100%-ное замещение одного изотопа другим. В тех же случаях, когда замещение неполное, изотопный эффект еще меньше.

Высказанное положение можно подтвердить также выводами, основанными на связи свойств молекулы с так называемой нулевой энергией  $E_0$ . Пусть имеются две молекулы  $AB$  и  $A^*B$ , где  $A$  и  $A^*$  — изотопы одного элемента. Статистическая физика показывает, что нулевая энергия  $E_0$  молекулы  $AB$  и нулевая энергия  $E_0^*$  молекулы  $A^*B$  связаны соотношением

$$\frac{E_0}{E_0^*} = \sqrt{\frac{\mu^*}{\mu}}, \quad (2.1)$$

где  $\mu = \frac{m_A m_B}{m_A + m_B}$  и  $\mu^* = \frac{m_{A^*} m_B}{m_{A^*} + m_B}$  ( $m$  — масса изотопа).

Чем больше величина отношения  $\frac{E_0}{E_0^*}$  (при условии, что  $E_0$  относится к соединению с «легким» изотопом, а  $E_0^*$  — к молекулам соединения с «тяжелым» изотопом), тем больше изотопный эффект.

Для молекул  $\text{H}_2^1$  и  $\text{H}^1\text{H}^2$  это отношение

$$\frac{E_0}{E_0^*} = \sqrt{\frac{\frac{1 \cdot 2}{1+2}}{\frac{1 \cdot 1}{1+1}}} = \sqrt{\frac{4}{3}} = 1,15.$$

Для молекул окиси углерода  $\text{C}^{12}\text{O}^{16}$  и  $\text{C}^{12}\text{O}^{18}$  отношение нулевых энергий

$$\frac{E_0}{E_0^*} = \sqrt{\frac{\frac{12 \cdot 18}{12+18}}{\frac{12 \cdot 16}{12+16}}} = \sqrt{1,042} = 1,02.$$

Для молекул хлористого водорода, различающихся изотопами хлора  $\text{HCl}^{35}$  и  $\text{HCl}^{37}$ , отношение нулевых энергий, как нетрудно подсчитать, равно 1,007.

Влияние изотопного состава на оптические свойства химических соединений. Поскольку в уравнения, определяющие частоты линий в атомных спектрах химических элементов, входят значения атомных масс, очевидно, что различные изотопы одного и того же элемента должны характеризоваться различными частотами их атомных спектров. Так, изменение частоты атомного спектра  $\text{H}^1$  по сравнению с атомным спектром  $\text{H}^2$  (D)  $\Delta\lambda = \lambda_D - \lambda_H$  описывается уравнением

$$\Delta\lambda = -\lambda_H \frac{m_e(m_D - m_H)}{m_D m_H} = -2,72 \cdot 10^{-4} \lambda_H, \quad (2.2)$$

где  $m_e$ ,  $m_H$  и  $m_D$  — массы электрона, протия и дейтерия.

Поскольку основная частота колебаний двухатомной молекулы  $\omega_0$  определяется приведенной массой молекулы

$$\omega_0 = \frac{1}{2\pi} \sqrt{k/\mu} \quad (2.3)$$

( $k$  — силовая постоянная связи), молекулы одинакового химического, но различного изотопного составов должны характеризоваться различными колебательными спектрами.

Это обстоятельство широко используется в практике молекулярной спектроскопии для отнесения полос поглощения различных молекулярных групп и связей, а также для изучения природы и энергетики различных типов связи.

В табл. 5 приводятся данные по положению максимумов полос поглощения, характеризующих различные типы колебаний в изотопных разновидностях молекул некоторых

Таблица 5

Частоты валентных  $\nu_{\text{вал}}$  и деформационных колебаний  $\delta_{\text{деф}}$  групп  $\text{O}-\text{H}$  и  $\text{N}-\text{H}$  в изотопных разновидностях молекул

| Соединение             | $\nu_{\text{вал}}$<br>см <sup>-1</sup> | $\delta_{\text{деф}}$<br>см <sup>-1</sup> | Соединение                        | $\nu_{\text{вал}}$<br>см <sup>-1</sup> | $\delta_{\text{деф}}$<br>см <sup>-1</sup> |
|------------------------|----------------------------------------|-------------------------------------------|-----------------------------------|----------------------------------------|-------------------------------------------|
| $\text{H}_2\text{O}$   | 3380                                   | —                                         | $\text{CH}_3\text{COOH}^*$        | 3125                                   | —                                         |
| $\text{D}_2\text{O}$   | 2490                                   | —                                         | $\text{CH}_3\text{COOD}^*$        | 2299                                   | —                                         |
|                        |                                        |                                           | $\text{CD}_3\text{COOH}^*$        | 3106                                   | —                                         |
|                        |                                        |                                           | $\text{CD}_3\text{COOD}^*$        | 2326                                   | —                                         |
| $\text{CH}_3\text{OH}$ | 3337                                   | —                                         | $\text{C}_6\text{H}_5\text{NH}_2$ | 3440                                   | 1618                                      |
| $\text{CH}_3\text{OD}$ | 2485                                   | —                                         | $\text{C}_6\text{H}_5\text{ND}_2$ | 2562                                   | 1154                                      |
| $\text{CD}_3\text{OH}$ | 3310                                   | —                                         |                                   |                                        |                                           |
| $\text{CD}_3\text{OD}$ | 2474                                   | —                                         |                                   |                                        |                                           |

\* Для молекулы  $(\text{HAc})_2$ .

соединений. Из таблицы видно, что введение в молекулу тяжелого изотопа ведет к сдвигу полос поглощения в длинноволновую область. Важно отметить, что при фиксировании некоторой полосы поглощения, соответствующей определенной молекулярной группе, изменение изотопного состава соседних молекулярных групп также ведет к сдвигу наблюдаемой полосы. Индивидуальность спектра каждой изотопной молекулы позволяет проводить отнесение полос поглощения. Так, сравнивая спектры, например,  $\text{CH}_3\text{COOH}$  и  $\text{CH}_3\text{COOD}$ , можно строго провести отнесение полосы, отвечающей валентным колебаниям  $\text{O}-\text{H}$ .

Анализ уравнений, связывающих энергию межмолекулярных колебаний с массой образующих молекулу атомов, показывает, что у соединения, образованного более тяжелыми изотопами, энергия межмолекулярных колебаний всегда меньше, чем у соединения, образованного легким изотопом. Это обуславливает увеличение энергии раз-

рыва межмолекулярных связей у тяжелых изотопных молекул по сравнению с легкими.

Упрочнение тяжелых изотопных молекул по сравнению с легкими ведет к соответственному уменьшению поляризуемости, а это, в свою очередь, сопровождается уменьшением показателя преломления. Ниже сопоставляются величины показателя преломления (20° С) различных изотопных разновидностей уксусноэтилового эфира:

| Соединение                             | $n_D$  |
|----------------------------------------|--------|
| $\text{CH}_3\text{COOCH}_2\text{CH}_3$ | 1,3723 |
| $\text{CH}_3\text{COOCD}_2\text{CH}_3$ | 1,3718 |
| $\text{CH}_3\text{COOCH}_2\text{CD}_3$ | 1,3716 |
| $\text{CD}_3\text{COOCH}_2\text{CH}_3$ | 1,3712 |
| $\text{CH}_3\text{COOCD}_2\text{CD}_3$ | 1,3710 |
| $\text{CD}_3\text{COOCD}_2\text{CH}_3$ | 1,3707 |
| $\text{CD}_3\text{COOCH}_2\text{CD}_3$ | 1,3704 |
| $\text{CD}_3\text{COOCD}_2\text{CD}_3$ | 1,3700 |

Показатель преломления  $\text{D}_2\text{O}$  заметно меньше, чем у  $\text{H}_2\text{O}$  (соответственно 1,3279 и 1,3325 при 25° С).

Влияние изотопного состава на термодинамические свойства соединений. Различие колебательных характеристик изотопных разновидностей молекул одинакового химического состава, ведущее к различию энергии межмолекулярного взаимодействия, обуславливает различие теплот парообразования. Теория этого явления приводит к уравнению

$$\ln(p_T/p_L) = - \frac{\Delta H_T - \Delta H_L}{RT}, \quad (2.4)$$

где  $p$  — давление пара;  $\Delta H$  — энтальпия парообразования (индексы «т» и «л» здесь и далее относятся к тяжелым и легким изотопным молекулам). Отсюда следует, что давление насыщенного пара у тяжелых изотопных молекул должно быть меньше, чем у легких. Так, например, давление насыщенного пара  $\text{D}_2\text{O}$  при 20° С равно 2,01 кН/м<sup>2</sup>, в то время как у воды обычного изотопного состава эта величина составляет 2,333 кН/м<sup>2</sup>.

Тяжелые изотопные молекулы характеризуются большей теплоемкостью по сравнению с легкими. Отношение  $c_T/c_L$  обычно составляет 1,05—1,15.

Пока еще не очень многочисленные определения критических температур изотопных разновидностей соединений

показывают, что замещение легкого изотопа тяжелым приводит к некоторому уменьшению критической температуры. Так,  $\Delta T_{кр} = T_{(л) кр} - T_{(г) кр}$  для  $\text{CHCl}_3$  и  $\text{CDCl}_3$  составляет  $1,4^\circ$ , для  $\text{CH}_3 (\text{CH}_2)_2 \text{OH}$  и  $\text{CH}_3 (\text{CH}_2)_2 \text{OD}$  —  $1,0^\circ$ . С уменьшением относительного содержания тяжелого изотопа в изотопной разновидности молекулы происходит соответствующее уменьшение  $\Delta T_{кр}$ . Так,  $\Delta T_{кр}$  для пары  $\text{CH}_3 (\text{CH}_2)_3 \text{OH}$  и  $\text{CH}_3 (\text{CH}_2)_3 \text{OD}$  составляет  $0,5^\circ\text{C}$ .

Таблица 6

**Максимальные плотности, отвечающие им мольные объемы и температуры максимальной плотности изотопных разновидностей воды**

| Изотопная разновидность   | Максимальная плотность, Мг/м <sup>3</sup> | Мольный объем $\times 10^3$ , м <sup>3</sup> /кмоль | Температура максимальной плотности, °C |
|---------------------------|-------------------------------------------|-----------------------------------------------------|----------------------------------------|
| $\text{H}_2\text{O}^{16}$ | 1,00000                                   | 18,0209                                             | 3,986                                  |
| $\text{D}_2\text{O}^{16}$ | $1,10602 \pm 3 \cdot 10^{-5}$             | 18,1134                                             | $11,24 \pm 0,04$                       |
| $\text{T}_2\text{O}^{16}$ | $1,21502 \pm 3 \cdot 10^{-5}$             | 18,1333                                             | $13,4 \pm 0,1$                         |
| $\text{H}_2\text{O}^{18}$ | $1,11255 \pm 3 \cdot 10^{-5}$             | 17,9960                                             | $4,305 \pm 0,02$                       |
| $\text{D}_2\text{O}^{18}$ | $1,21691 \pm 8 \cdot 10^{-5}$             | 18,1062                                             | $11,46 \pm 0,03$                       |

Влияние изотопного состава на макроразличные свойства химических соединений. Мольный объем, представляющий собой частное от деления молекулярной массы на плотность, с введением в молекулу тяжелого изотопа может увеличиваться и уменьшаться. Как правило, тяжелые изотопные молекулы характеризуются большей плотностью, чем легкие. Так, плотность дейтерохлороформа при  $20^\circ\text{C}$  равна 1,5012, в то время как плотность  $\text{CHCl}_3$  равна 1,4892. Если рост плотности превышает рост молекулярной массы, мольный объем тяжелой разновидности уменьшается по сравнению с легкой разновидностью; при противоположных соотношениях, т. е. в случаях, когда плотность растет медленнее молекулярной массы, мольный объем будет увеличиваться. Например, отношение мольных объемов  $\text{He}^4$  и  $\text{He}^3$  при 320 К составляет 0,547, но это отношение для  $\text{D}_2\text{O}$  и  $\text{H}_2\text{O}$  при  $20^\circ\text{C}$  составляет 1,0040.

В случае воды имеется уникальная возможность сравнения плотности трех изотопных разновидностей:  $\text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{D}_2\text{O}$

и  $T_2O$ ; величины плотности этих веществ при  $20^\circ C$  равны соответственно 0,99823; 1,10533 и 1,21459.

Интересно сопоставить максимальные плотности тяжело-водородной и тяжелоокислородной разновидностей воды, а также температуры максимальных плотностей; соответствующие данные представлены в табл. 6.

Теория вязкости жидкости приводит к следующему выводу относительно влияния изотопного состава на вязкость. Замещение легкого изотопа на тяжелый в соединениях с малой молекулярной массой приводит к относительно значительному повышению молекулярной массы, а поскольку вязкость жидкости, по Эйрингу, пропорциональна молекулярной массе  $M$ :

$$\eta = 10^{-3} \frac{M^{\frac{1}{3}} T^{\frac{3}{2}}}{V_M^{\frac{1}{3}} \Delta H_{\text{пар}}} \exp(E_\eta^A/RT) \quad (2.5)$$

( $V_M$  — молекулярный объем,  $\Delta H_{\text{пар}}$  — теплота парообразования,  $E_\eta^A$  — энергия активации вязкого течения), то это должно приводить и к повышению вязкости. Теория вязкости показывает также, что изменение вязкости при изотопном замещении пропорционально разности ( $\alpha_t^{2/3} - \alpha_l^{2/3}$ ), где  $\alpha$  — электронная поляризуемость. В молекулах с относительно большой молекулярной массой изотопное замещение приводит к малому изменению  $M$ , и поэтому существенную роль начинает играть разность ( $\alpha_t^{2/3} - \alpha_l^{2/3}$ ). Соотношение поляризуемостей  $\alpha_t$  и  $\alpha_l$  может быть таково, что в ряде случаев  $\eta_t$  будет меньше  $\eta_l$ .

Эксперимент полностью согласуется с этими выводами из теории вязкости. Так, вязкость  $D_2$  при 21 К в 2,85 больше вязкости  $H_2$ ; вязкость  $D_2O$  при  $20^\circ C$  больше вязкости  $H_2O$  в 1,2452 раза. В то же время вязкость  $CDCl_3$  при  $20^\circ C$  равна 0,980 вязкости  $CHCl_3$ .

Во всех изученных случаях, где оказалось возможным провести сопоставление, скорость распространения звука в тяжелых изотопных модификациях меньше, чем в легких. Так, при  $20^\circ C$  скорость звука в  $CDCl_3$  и  $CHCl_3$  составляет 991 и 1002 м/с; для  $C_6H_5ND_2$  и  $C_6H_5NH_2$  эти величины равны соответственно 1639 и 1660 м/с.

Адиабатическая сжимаемость  $\beta = \frac{1}{\rho u^2}$  ( $u$  — скорость звука,  $\rho$  — плотность), напротив, у тяжелых изотопных

разновидностей больше, чем у легких. Для хлороформа отношение  $\beta_T/\beta_L$  составляет 1,014, для анилина — 1,011.

Влияние изотопного состава соединений на растворимость. В физико-химической литературе весьма широко распространено мнение, согласно которому смеси изотопных разновидностей молекул одного и того же химического состава являются идеальными. Изучение смесей изотопных разновидностей показы-

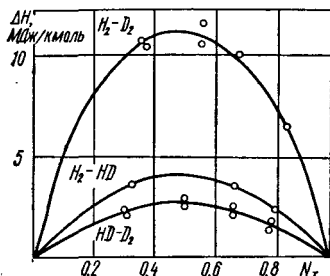


Рис. 7. Теплота смешения изотопов водорода при 20,4 К ( $N_T$  — мольная доля более тяжелого компонента).

вает, что это предположение не соблюдается, по крайней мере, в отношении тепловых эффектов смешения. Смещение  $H_2$  и  $D_2$ , либо  $H_2$  и  $HD$ , либо  $HD$  и  $D_2$  характеризуется заметным эндотермическим тепловым эффектом, превышающим 10 МДж/кмоль (рис. 7).

Изотопный эффект весьма четко сказывается на характеристиках жидкофазного гетерогенного равновесия и, прежде всего, на критической температуре растворения. Так, если  $T_{кр}$

системы  $C_6H_5OH - H_2O$  равна 66,1° С, то в системе  $C_6H_5OD - D_2O$   $T_{кр} = 79,0^\circ$  С.

В абсолютно подавляющем большинстве случаев растворимость твердых электролитов в тяжеловодородной воде заметно меньше, чем в обычной. В ряде случаев понижение растворимости достигает нескольких десятков процентов. Понижение растворимости качественно можно объяснить, исходя из уравнения идеальной растворимости, поскольку изотопный эффект сказывается, прежде всего, на теплотах растворения.

В заключение этого раздела в табл. 7 приведена сводка данных по свойствам тяжеловодородной воды  $D_2O$  по сравнению с водой обычного изотопного состава.

**Влияние изотопного состава соединений на химическое равновесие. Реакции изотопного обмена.** Выше было показано, что изотопные разновидности молекул характеризуются различной энергией связи. Это предопределяет различие теплот (энтальпий) образования соединений одинакового химического, но различного изотопного состава. Таким образом, тепловой эффект химических реакций с участием

различных изотопных разновидностей будет различным. Отсюда следует, в соответствии с известными положениями химической статики (уравнения изобары либо изохоры химической реакции), что эти реакции должны характеризоваться и различными константами равновесия. Действительно, экспериментальное определение констант равновесия химических реакций с участием различных изотопных

Таблица 7

Свойства  $D_2O$  и  $H_2O$

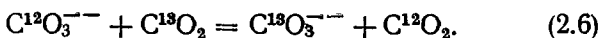
| Показатель                                             | $D_2O$                | $H_2O$                |
|--------------------------------------------------------|-----------------------|-----------------------|
| Температура кипения, °C                                | 101,431               | 100,000               |
| Температура плавления, °C                              | 3,813                 | 0,000                 |
| Критическая температура, °C                            | 371,6                 | 374,3                 |
| Давление насыщенного пара при 20° C, кН/м <sup>2</sup> | 2,010                 | 2,333                 |
| Теплота испарения при 25° C, кДж/кмоль                 | 45,423                | 44,037                |
| Теплота плавления, МДж/кмоль                           | 6,343                 | 6,012                 |
| Теплоемкость при 20° C, кДж/(кмоль·°C)                 | 84,57                 | 75,34                 |
| Температура максимальной плотности, °C                 | 11,24                 | 3,98                  |
| Криоскопическая постоянная                             | 1,10536               | 0,99823               |
| Плотность при 20° C, Мг/м <sup>3</sup>                 | 1,10536               | 0,99823               |
| Поверхностное натяжение при 25° C, мН/м                | 71,93                 | 71,97                 |
| Вязкость при 20° C, мН·с/м <sup>2</sup>                | 1,2514                | 1,0050                |
| Диэлектрическая проницаемость при 25° C                | 78,26                 | 78,54                 |
| Показатель преломления при 20° C                       | 1,328300              | 1,332987              |
| Скорость звука при 20° C, м/с                          | 1447                  | 1352                  |
| Константа автопротолиза при 20° C                      | $1,49 \cdot 10^{-15}$ | $5,11 \cdot 10^{-15}$ |

разновидностей показывает хотя и небольшое, но четко фиксируемое различие. Так, константы равновесия процесса диссоциации молекулы водорода на атомы составляют при 1000° C для протия —  $6,45 \cdot 10^{-18}$ , для HD —  $2,48 \cdot 10^{-18}$ , для дейтерия —  $3,71 \cdot 10^{-18}$ , для молекулы HT —  $3,26 \times 10^{-18}$  и, наконец, для трития —  $3,01 \cdot 10^{-18}$ .

Константы равновесия реакций с участием изотопных разновидностей молекул, образованных более тяжелыми, чем водород, элементами, будут в соответствии с уменьшением изотопного эффекта различаться меньше, чем в приведенном примере реакций с участием изотопов водорода.

Изотопный эффект в химическом равновесии приводит к одному весьма интересному в теоретическом и чрезвычайно важному в практическом отношении следствию. Речь идет о так называемых реакциях изотопного обмена,

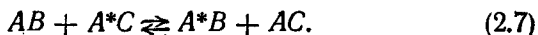
В соответствии с законом изотопного состава соотношение между легкими и тяжелыми изотопами данного элемента постоянно и не зависит от того, в какое соединение входит этот элемент. Так, например, отношение  $C^{13}/C^{12}$  во всех природных соединениях углерода всегда составляет  $1,12 \cdot 10^{-2}$ . Если барботировать определенное количество углекислого газа через водный раствор карбоната, то в результате установившегося равновесия соотношение  $C^{13}/C^{12}$  в карбонате несколько увеличится, а в  $CO_2$  соответственно уменьшится. Этот процесс передается следующим уравнением реакции:



Подчеркиваем, что эта запись вовсе не означает, что в реакцию был введен углекислый газ, в котором углерод полностью был представлен изотопом  $C^{13}$ , а также то, что в результате обменной реакции этот изотоп  $C^{13}$  полностью перешел в ион  $CO_3^{--}$ ; данная форма записи означает лишь, что в результате установившегося равновесия отношение  $C^{13}/C^{12}$ , одинаковое вначале в обоих компонентах, перераспределилось в пользу иона карбоната. Константа равновесия процесса (2.5)

$$K = \frac{[C^{13}O_3^{--}][C^{12}O_2]}{[C^{12}O_3^{--}][C^{13}O_2]}$$

при  $25^\circ C$  равна 1,017 (очевидно, что в том случае, если бы перераспределение изотопов не произошло, константа равновесия равнялась бы единице). В общем виде реакция изотопного обмена записывается схемой



Еще раз обращаем внимание читателя на то, что такой способ записи уравнения реакции изотопного обмена означает только, что в результате процесса в соединении  $AB$  первоначальное соотношение изотопов изменилось в пользу  $A^*$ ; соответственно произошло обогащение изотопом  $A$  соединения  $AC$ .

Таким образом, реакции изотопного обмена представляют собою изменение первоначального соотношения изотопов в результате установившегося равновесия<sup>1</sup>. При-

<sup>1</sup> В химической литературе часто ошибочно реакциями изотопного обмена называют обычные реакции обмена, изучаемые с помощью изотопов (см. гл. 9).

чина протекания реакций изотопного обмена — различие химических потенциалов изотопных разновидностей одного и того же химического соединения.

В табл. 8 приводятся константы равновесия некоторых реакций изотопного обмена.

Таблица 8

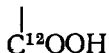
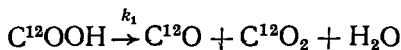
Константы равновесия реакций изотопного обмена

| Реакция                                                                                                                                                                                  | $t, ^\circ\text{C}$ | $K$   |
|------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|---------------------|-------|
| $\text{H}_2 + \text{DCl} \rightleftharpoons \text{HD} + \text{HCl}$                                                                                                                      | 117                 | 1,45  |
| $\text{B}^{10}\text{F}_3 + \text{B}^{11}\text{Cl}_3 \rightleftharpoons \text{B}^{11}\text{F}_3 + \text{B}^{10}\text{Cl}_3$                                                               | 25                  | 1,090 |
| $\text{HC}^{12}\text{N}_{(\text{газ})} + \text{C}^{13}\text{N}_{(\text{p-p})}^- \rightleftharpoons \text{HC}^{13}\text{N}_{(\text{газ})} + \text{C}^{12}\text{N}_{(\text{p-p})}^-$       | 18                  | 1,026 |
| $\text{N}^{15}\text{H}_3_{(\text{газ})} + \text{N}^{14}\text{H}_4^+_{(\text{p-p})} \rightleftharpoons \text{N}^{14}\text{H}_3_{(\text{газ})} + \text{N}^{15}\text{H}_4^+_{(\text{p-p})}$ | 25                  | 1,034 |
| $\frac{1}{2}\text{CO}_2^{16} + \text{H}_2\text{O}^{18} \rightleftharpoons \frac{1}{2}\text{CO}_2^{18} + \text{H}_2\text{O}^{16}$                                                         | 0                   | 1,046 |
| $\text{S}^{34}\text{O}_{2(\text{газ})} + \text{HS}^{32}\text{O}_3^+_{(\text{p-p})} \rightleftharpoons \text{S}^{32}\text{O}_{2(\text{газ})} + \text{HS}^{34}\text{O}_3^+_{(\text{p-p})}$ | 25                  | 1,019 |
| $\text{Cl}^{35}\text{O}_4^+_{(\text{p-p})} + \text{HCl}^{37}_{(\text{газ})} \rightleftharpoons \text{Cl}^{37}\text{O}_4^+_{(\text{p-p})} + \text{HCl}^{35}_{(\text{газ})}$               | 25                  | 1,080 |

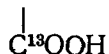
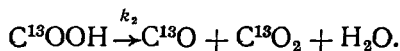
**Влияние изотопного состава соединений на скорость химической реакции.** Как известно, в основе теории химической кинетики лежат представления об энергии сталкивающихся молекул. Поскольку кинетическая энергия молекулы не может не зависеть от ее массы, очевидно, что химические реакции между веществами одного химического, но различного изотопного состава должны характеризоваться различными кинетическими особенностями. Действительно, теоретическое рассмотрение изотопных эффектов в химической кинетике показывает, что изменение изотопного состава сказывается на энергии активации реакции. Теория влияния изотопного состава на скорость химической реакции, разработанная Эйрингом и развитая Бигелейзенем, позволяет с достаточной точностью оценивать величины констант скоростей реакции с участием изотопных разновидностей химических соединений.

Различают два основных типа кинетических изотопных эффектов — межмолекулярные и внутримолекулярные. Первый из них относится к различию скоростей реакций молекул одинакового химического, но различного изотопного состава.

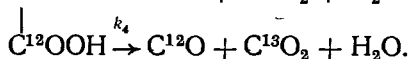
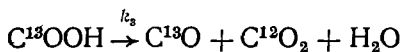
ва, второй — к константам скоростей превращения в одной и той же молекуле. Так, например, межмолекулярный эффект относится к различию скоростей реакции разложения щавелевой кислоты под действием серной кислоты:



и



Внутримолекулярный эффект рассматривает различие скоростей реакции:



Часто межмолекулярные эффекты накладываются на внутримолекулярные, и экспериментально определяемый изотопный эффект представляет собою сумму названных эффектов.

В табл. 9 приводятся кинетические изотопные реакции некоторых реакций.

Таблица 9

Кинетические изотопные эффекты

| Реакция                                                                                               | Тип изотопного эффекта | Сравниваемые изотоп или связь                                         | $t, ^\circ\text{C}$ | $K_T/K_d$ |
|-------------------------------------------------------------------------------------------------------|------------------------|-----------------------------------------------------------------------|---------------------|-----------|
| $\text{HCOOH} \xrightarrow{\text{H}_2\text{SO}_4} \text{H}_2\text{O} + \text{CO}$                     | Межмолекулярный        | $\text{C}^{14}/\text{C}^{12}$                                         | 0                   | 0,88      |
| $\text{CH}_2(\text{COOH})_2 \xrightarrow{\text{H}_2\text{SO}_4} \text{CO}_2 + \text{CH}_3\text{COOH}$ | То же                  | $\text{C}^{13}/\text{C}^{12}$                                         | 138                 | 0,97      |
| $\text{CH}_3(\text{COOH})_2 \xrightarrow{\text{H}_2\text{SO}_4} \text{CO}_2 + \text{CH}_3\text{COOH}$ | Внутримолекулярный     | $\frac{\text{C}^{12} - \text{C}^{12}}{\text{C}^{12} - \text{C}^{13}}$ | 138                 | 1,020     |
| $\text{NH}_4\text{NO}_2 \rightarrow \text{N}_2 + 2\text{H}_2\text{O}$                                 | То же                  | $\frac{\text{N}^{14} - \text{O}^{16}}{\text{N}^{14} - \text{O}^{18}}$ | 220                 | 1,023     |

Изотопный эффект четко проявляется и в каталитических реакциях.

**Концентрирование и разделение стабильных изотопов.** Применение стабильных изотопов в исследовательских и прикладных целях становится возможным только тогда, когда соединения изотопов содержат их в соотношениях, более или менее отличающихся от природных величин. Вот почему концентрирование или разделение стабильных изотопов является непременным условием их использования.

Все приведенные выше примеры изотопных эффектов относились к сравнению «чистых» изотопных веществ, т. е. веществ со 100%-ным содержанием данного изотопа. Как уже отмечалось, изотопный эффект уменьшается пропорционально содержанию изотопа. Поскольку для большинства элементов, а тем более их соединений, отношение  $E_0/E^*_0$ , а следовательно, и изотопный эффект невелики, разделение стабильных изотопов является весьма сложной в экспериментальном отношении задачей.

Разработка методов разделения и концентрирования стабильных изотопов относится к одному из наиболее выдающихся достижений физики и химии нашего столетия. Значительный вклад в решение этой проблемы внесли А. И. Бродский, Н. М. Жаворонков, Г. М. Панченков, Г. Юри.

**Метод фракционирования.** Ряд методов разделения стабильных изотопов основан на различии статистических свойств, связанных, в свою очередь, с различием свободных энергий соответствующих молекул. Наиболее распространенным из этих методов является фракционирование. Теория метода в принципе ничем не отличается от общей теории перегонки. Но благодаря тому, что, как правило, в смеси изотопов один из них присутствует в гораздо меньшем количестве, а также вследствие того, что температуры кипения соединений разных изотопов различаются крайне мало, теория фракционирования изотопных соединений имеет ряд особенностей.

Под фракционированием в данном случае понимается равновесный перевод вещества из одной фазы в другую (например, твердая фаза  $\leftrightarrow$  жидкость; жидкость  $\leftrightarrow$  пар). Предположим, что в результате однократного фракционирования получают две фракции с различным, измененным по сравнению с первоначальным содержанием изотопов. Мольная доля первой из двух изотопных разновид-

ностей в одной фракции равна  $N$ , а во второй  $1 - N$ ; мольная доля второй изотопной разновидности соответственно будет равна  $n$  и  $1 - n$ . Характеристикой разделения будет коэффициент разделения  $\alpha$ , представляемый отношением

$$\alpha = \frac{N}{1-N} : \frac{n}{1-n}. \quad (2.8)$$

Если выбрать  $N$  так, чтобы оно было больше  $n$ , то коэффициент обогащения  $\alpha$  всегда будет больше единицы. Если предположить также, что содержание обогащаемого компонента невелико, то, упрощая выражение (2.8), приходим к такому выражению для коэффициента обогащения:

$$\frac{N}{n} = \alpha. \quad (2.9)$$

С обогащенной фракцией, содержащей  $N_1$  мольных долей обогащаемого компонента, можно повторить операцию разделения. При этом образуется вторая фракция с содержанием обогащаемого компонента  $N_2$ . Очевидно, что в этом случае будут справедливы соотношения

$$\frac{N_2}{1-N_2} = \alpha \frac{N_1}{1-N_1} = \alpha^2 \frac{n}{1-n}.$$

Если проводить операцию разделения  $p$  раз, то мы получим соотношение, характеризующее эффективность совокупности проведенных операций:

$$\frac{N}{1-N} : \frac{N_0}{1-N_0} = \alpha^p \quad \text{или} \quad \frac{N}{N_0} = \alpha^p. \quad (2.10)$$

Поскольку коэффициент разделения в подавляющем большинстве случаев лишь незначительно превышает единицу, то, очевидно, что для сколь-нибудь заметного увеличения соотношения  $\frac{N}{N_0}$  необходимо брать большие  $p$ , т. е. проводить процесс разделения многократно.

Для характеристики соотношения (2.10) приведем пример разделения методом перегонки воды природного изотопного состава на  $\text{H}_2\text{O}^{16}$  и  $\text{H}_2\text{O}^{18}$ . Температуры кипения этих двух веществ различаются при атмосферном давлении всего на  $0,13^\circ\text{C}$ . Естественно, что поэтому коэффициент разделения  $\alpha$  чрезвычайно мало отличается от единицы — 1,003. Проводя процесс при пониженном давлении, можно повысить  $\alpha$  до 1,006.

Ниже приводится рассчитанная по уравнению (2.10)

степень обогащения воды молекулами  $\text{H}_2\text{O}^{18}$  ( $\frac{N}{N_0}$ ) с увеличением числа перегонок ( $p$ ):

| $p$ | $N/N_0$ | $p$  | $N/N_0$ |
|-----|---------|------|---------|
| 0   | 1       | 500  | 19,18   |
| 1   | 1,006   | 1000 | 221     |
| 10  | 1,062   | 1500 | 470     |
| 100 | 1,829   |      |         |

Интересно, что даже незначительное увеличение коэффициента разделения  $\alpha$  ведет к значительному увеличению эффективности процесса разделения. Так, процесс разделения  $\text{H}_2\text{O}^{18}$  и  $\text{H}_2\text{O}^{16}$  при  $\alpha = 1,006$  достигает в результате 1500 операций ( $p = 1500$ ) значения  $\frac{N}{N_0} = 470$ , что соответствует содержанию тяжелокислородной воды 94%. Если же этот процесс вести не при пониженном, а при обычном давлении, когда  $\alpha = 1,003$ , то при том же числе операций разделения  $\frac{N}{N_0}$  будет равно всего 12,8, а содержание  $\text{H}_2\text{O}^{18}$  немногим больше одного процента.

Концентрирование стабильных изотопов методом фракционирования чаще всего осуществляется перегонкой на фракционных колонках. Из-за необходимости совмещения на колонке очень большого числа теоретических тарелок колонки для разделения смесей изотопов отличаются рядом конструктивных особенностей. Схема колонки для фракционной перегонки смеси соединений изотопов изображена на рис. 8.

Если на колонке должен концентрироваться тяжелый компонент (рис. 8, а), разгоняемую смесь подают на верх

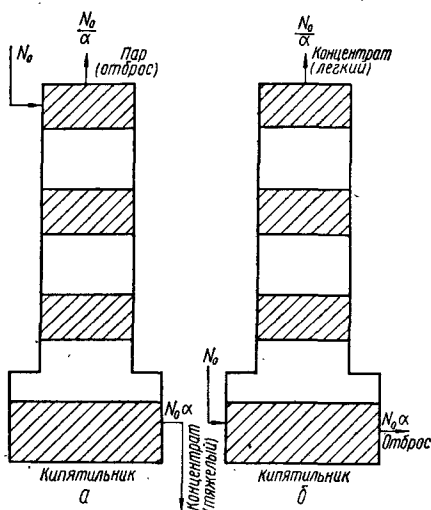


Рис. 8. Схема фракционной колонки для получения обогащенной изотопной фракции:

а — тяжелой; б — легкой ( $N_0$  — содержание тяжелого изотопа).

колонки. Скорость подачи должна быть равна скорости испарения, тогда уровень жидкости в кипятильнике остается постоянным, а жидкость постепенно обогащается соединением более тяжелого изотопа. В том случае, когда концентрируется легкий компонент (рис. 8, б), исходную жидкость подают в кипятильник. С такой же скоростью из кипятильника удаляется смесь, обедненная легким компонентом. Жидкость, обогащенную соединением более легкого изотопа, отбирают с верхней тарелки колонки.

Известно, что число теоретических тарелок данной колонки всегда меньше числа фактических тарелок. Повышение отношения числа фактических к числу теоретических тарелок обычно достигается увеличением расстояния между тарелками, так как это помогает установлению более полного равновесия между жидкостью и паром. Однако в колонках, где ведется разгонка смесей соединений изотопов, этот путь неприемлем. Дело в том, что число теоретических тарелок, необходимых для сколь-нибудь заметного обогащения разгоняемой смеси, столь велико (как это видно хотя бы из приведенного выше примера с разгонкой смеси  $\text{H}_2\text{O}^{16}$  и  $\text{H}_2\text{O}^{18}$ ), что увеличение расстояния между фактическими тарелками сделало бы и без того большую колонку недопустимо высокой. В хороших колонках, применяемых для технологических целей, расстояние между тарелками составляет 20—30 см; нетрудно подсчитать, что в этом случае колонка даже с весьма скромным для эффективного разделения смеси изотопов числом тарелок — 500 — должна была бы иметь высоту не меньше ста метров.

Существует ряд методов увеличения эффективности работы колонок, позволяющих снизить высоту фактической тарелки. Однако, несмотря на многие конструктивные усовершенствования, метод фракционной перегонки дает низкие выходы обогащенного изотопом продукта. Этот метод может применяться тогда, когда исходная смесь доступна в больших количествах. Например, фракционная перегонка применяется для разделения изотопов водорода и кислорода в таких соединениях, как вода, метиловый и этиловый спирты и т. п. Фракционной перегонкой разделяются изотопы хлора в хлороформе и четыреххлористом углероде, аргона — в жидком аргоне, углерода — в бензоле и другие.

Этот метод применим только для разделения изотопов с сравнительно невысокими массовыми числами, соединения

которых характеризуются значительным изотопным эффектом.

Методы диффузии и термодиффузии. Диффузионный метод разделения соединений стабильных изотопов в газовой фазе основан на различии скоростей диффузии легкого и тяжелого компонентов смеси. Еще в конце прошлого века английским физиком Рэлеем было показано, что смесь различных газов с разной молекулярной массой может быть частично разделена при диффузии ее через пористую перегородку. Коэффициент разделения смеси газов  $\alpha$  при этом пропорционален корню квадратному из отношения молекулярных масс компонентов смеси:

$$\alpha = \sqrt{\frac{M_1}{M_2}}. \quad (2.11)$$

Поскольку различие молекулярных масс изотопных разновидностей молекул весьма мало, то, естественно, мал и коэффициент разделения. Вот почему эффективность разделения при диффузии весьма повышается, если применить к этому методу принцип фракционной колонки. Отличие от колонки, в которой осуществляется перегонка жидкостей, здесь заключается лишь в том, что вместо тарелок в такую колонку вмонтированы диффузионные ячейки.

В качестве пористых перегородок при диффузионном методе разделения стабильных изотопов применяются различные материалы. Астон впервые в истории изотопных исследований добился определяемого разделения стабильных изотопов неона именно методом диффузии через пористые глиняные перегородки. Чрезвычайно эффективными оказались диффузионные конструкции, где роль пористой перегородки играет струя пара ртути.

Методом диффузии было осуществлено первое в истории промышленное разделение изотопов в больших масштабах. Речь идет о разделении изотопов урана с массовыми числами 235 и 238 в цикле работ над производством атомной бомбы в США в начале сороковых годов. Разделение проводилось диффундированием газообразного шестифтористого урана  $\text{UF}_6$  через перегородки с отверстиями диаметром порядка  $10^{-8}$  м. Об эффективности этого метода может дать представление следующий факт: получение  $\text{U}^{235}$  в количестве сотен граммов потребовало нескольких месяцев работы диффузионной установки с площадью перегородок сотни квадратных метров.

Много общего с диффузионным методом разделения изотопов имеет метод термодиффузии, основанный на эффекте, открытом в середине прошлого века. Эффект термодиффузии заключается в том, что если поместить какую-либо газовую или жидкую смесь между стенками сосуда, имеющими различную температуру, то более легкий компонент будет перемещаться к горячей стенке, в то время как тяжелый компонент будет концентрироваться у холодной стенки. Теория термодиффузии приводит к соотношению, согласно которому коэффициент разделения пропорционален разности масс молекул смеси.

Эффективность метода термодиффузии усиливается идущей обычно параллельно диффузии тепловой конвекцией. В этом случае принцип термодиффузионного метода выглядит следующим образом. Пусть разделяемая смесь помещена между горячей и холодной стенками сосуда. Понятия «горячий» и «холодный» здесь, разумеется, относительны. Вследствие эффекта термодиффузии легкий компонент концентрируется около горячей стенки, а тяжелый — у холодной. Кроме того, в сосуде возникают конвекционные потоки, вызванные разностью плотностей холодного и горячего газа (жидкости). В результате этого около горячей стенки возникает направленное движение массы газа (жидкости) вверх, а около холодной — вниз. Вот почему легкий компонент будет концентрироваться вверху сосуда, а тяжелый — внизу. Предельное разделение соответствует стационарному состоянию, когда количества легкого компонента вверху трубки и тяжелого внизу ее не будут более изменяться в результате процессов термодиффузии и конвекции. Однако при достижении стационарного равновесия должно происходить немедленное отделение обогащенных слоев, так как в смеси происходит также обычная концентрационная диффузия, направленная на выравнивание концентраций разделяемых компонентов, причем эта диффузия идет тем быстрее, чем больше разность в концентрации газа (жидкости) в верхней и нижней областях трубки.

Конструктивно термодиффузионный метод разделения стабильных изотопов осуществляется в термодиффузионных трубках, схема которых изображена на рис. 9. Вдоль оси трубки натянута проволока, нагреваемая электрическим током («горячая стенка»). Для увеличения разности температур «холодная стенка» сосуда охлаждается проточной водой. Исходная смесь запускается в верхний резервуар;

обогащенную тяжелым компонентом фракцию отбирают из нижнего резервуара. Повышения эффективности разделения соединений изотопов можно достигнуть последовательным соединением ряда термодиффузионных трубок.

Термодиффузионный метод разделения изотопов, в отличие от описанных выше методов фракционной перегонки и диффузии, является универсальным, так как эффективность его зависит не от отношения, а от разности масс разделяемых молекул. Вот почему с помощью этого метода осуществляют разделение стабильных изотопов средних и тяжелых элементов периодической системы. Этим методом достигнуто полное разделение изотопов углерода, азота, кислорода, хлора, инертных газов и урана.

Некоторые общие черты с диффузионным методом разделения изотопных молекул имеет метод, заключающийся в пропускании разделяемой газовой смеси через воздушное сопло при понижении давления. Поскольку легкие молекулы движутся быстрее, внешняя часть газового потока обогащается легким компонентом, а внутренняя часть — тяжелым.

**Метод центрифугирования.** Известно, что сила тяготения, действующая на частицу, пропорциональна ее массе. Поэтому, например, под действием силы тяготения в атмосфере Земли происходит частичное фракционирование газов: относительное содержание водорода и гелия в верхних слоях атмосферы выше, чем в нижних.

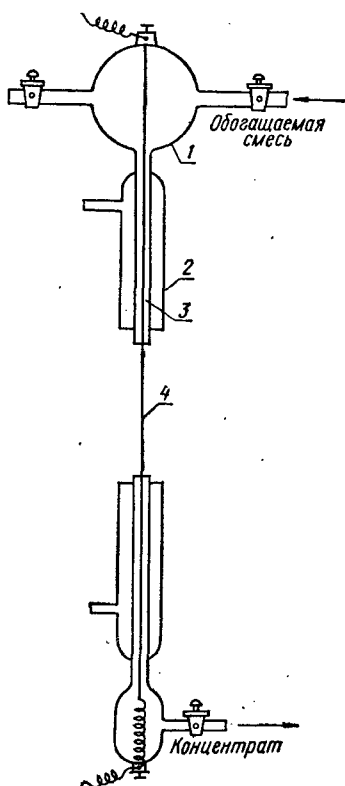


Рис. 9. Термодиффузионная трубка:

1 — резервуар; 2 — холодильник;  
3 — трубка; 4 — нагреваемая проволока.

Если газ или пар ввести в быстро вращающийся сосуд, то тяжелые изотопные молекулы будут концентрироваться у стенок сосуда, легкие — в области оси вращения. Теория разделения изотопных молекул методом центрифугирования приводит к следующему выражению для коэффициента разделения:

$$\alpha = \exp(-v^2 \Delta M / RT), \quad (2.12)$$

где  $v$  — линейная скорость вращения,  $\Delta M$  — разность молекулярных масс изотопных молекул. Таким образом, как

*Легкий изотоп*



*Тяжелый изотоп*

*Магнитное поле*

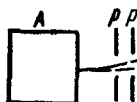


Рис. 10. Разделение изотопов электромагнитным методом: А — ионный источник; pp — пластины.

и в случае термодиффузии, эффективность разделения определяется не отношением, а разностью масс изотопных разновидностей, что позволяет разделять с одинаковой эффективностью изотопы как легких, так средних и тяжелых элементов периодической системы.

**Электромагнитный метод.** В основе электромагнитных методов разделения изотопов лежит тот же принцип, что и в основе работы упомянутых в начале этой главы магнитного анализатора или масс-спектрометра.

Принципы масс-спектрометрии были разработаны и усовершенствованы Астоном, Ниром, Бейнбриджем и др. Метод базируется на различной степени искривления в магнитном поле траекторий заряженных частиц различной массы. Принципы конструкции масс-спектрографа и примеры масс-спектров будут приведены в гл. 6. Здесь же кратко будут изложены принципы электромагнитного метода разделения изотопов.

В ионном источнике (рис. 10) создается пучок положительно заряженных ионов того элемента, изотопы которого предстоит разделить. Пучок, проходя через щели в пластинах, ускоряется в поле, создаваемом этими пластинами. Затем пучок ускоренных ионов направляют в магнитное поле, напряженность которого  $H$  перпендикулярна

к плоскости рисунка. Это ведет к отклонению частиц по полукруговой траектории. Радиус этой траектории  $r$  однозначно связан с массой частицы  $m$  соотношением

$$r = \frac{1}{H} \sqrt{\frac{2mV}{e}} \quad (2.13)$$

( $e$  — заряд электрона,  $V$  — потенциал поля). Поэтому пучок ионов разделяется по траекториям, каждая из которых соответствует частицам определенной массы. Ставя на пути каждого из таких разделенных потоков приемник, можно собирать практически полностью разделенные изотопы данного элемента.

Эффективность установок для разделения изотопов, работающих на электромагнитном принципе, не очень велика: лучшие из них позволяют получать за день непрерывной работы граммовые количества изотопных препаратов. Однако такая малая эффективность с лихвой компенсируется высокой степенью чистоты получаемых изотопов.

Электрохимические методы. Размеры ионов одинакового химического, но различного изотопного состава различаются весьма незначительно, поэтому степень сольватации изотопных разновидностей ионов в одном и том же растворителе одинакова. Отсюда следует, что подвижность иона будет определяться лишь его массой и, следовательно, тяжелые изотопные разновидности будут обладать меньшей подвижностью по сравнению с легкими. Это обстоятельство используется при электрохимическом концентрировании изотопов.

При электролизе раствора в прикатодных пространствах происходит обогащение легкими изотопными разновидностями ионов соответствующего знака. Так, например, при электролизе раствора хлористого лития прикатодное пространство обогащается ионами  $(\text{Li}^6)^+$ , соответственно этому в результате уменьшения относительного содержания  $(\text{Li}^6)^+$  в прианодном пространстве в последнем увеличивается относительное содержание  $(\text{Li}^7)^+$ . Аналогичная картина будет наблюдаться в поведении анионов: в прианодном пространстве увеличится относительное содержание  $(\text{Cl}^{35})^-$ , в прикатодном —  $(\text{Cl}^{37})^-$ . Соответственно различию в подвижностях изменяется скорость разряда на электродах изотопных разновидностей ионов. Поэтому продукты электролиза характеризуются отличным по сравнению с природным соотношением изотопных разновидностей. Так,

водород, выделяющийся на катоде при электролизе водных растворов электролитов (например,  $\text{H}_2\text{SO}_4$  или  $\text{KOH}$ ), обогащен протием, а оставшаяся неразложившаяся вода — соответственно дейтерием.

При одноразовом электролизе можно достигнуть изотопного разделения, отвечающего коэффициенту разделения данного процесса. Поэтому с целью максимального разделения ведут многоступенчатый электролиз по принципу противотока. Так, например, при электролитическом концентрировании дейтерия водород, выделяющийся при электролизе второй и всех последующих ступеней, сжигают и образующуюся воду, обогащенную дейтерием по сравнению с природной, возвращают в цикл.

Коэффициент разделения при электролитическом методе концентрирования дейтерия исключительно высок; в зависимости от материала электрода и природы электролита он изменяется от 3 до 8; в отдельных случаях были зафиксированы величины  $\alpha$ , достигающие 12. Вот почему промышленные методы получения тяжеловодородной («тяжелой») воды в основном основаны на электрохимических методах.

Методы, основанные на реакциях изотопного обмена. Реакции изотопного обмена лежат в основе одного из самых эффективных методов концентрирования и разделения стабильных изотопов. Разберем схему процесса разделения изотопов на примере уже приведенной выше реакции изотопного обмена между газообразным сернистым ангидридом и раствором бисульфита.

Первоначальное отношение  $\text{S}^{32} : \text{S}^{34}$  в исходных соединениях составляет 22,74 : 1. После многократного пропускания одной порции сернистого газа через один и тот же раствор бисульфита наступит состояние равновесия, в результате которого содержание тяжелой серы в бисульфите будет в 1,019 раз больше, чем в сернистом газе. Нетрудно уловить сходство между константой равновесия реакции изотопного обмена и коэффициентом разделения  $\alpha$ , о котором мы упоминали при разборе предыдущих методов разделения изотопов.

Следующая ступень процесса обогащения заключается в разложении кислотой части раствора бисульфита. Полученный сернистый газ будет уже обогащен тяжелой серой по сравнению с природным соотношением этих изотопов. Этот сернистый газ пропускают снова через оставшийся

обогащенный раствор бисульфита. В результате вновь наступившего состояния равновесия растворенный бисульфит будет обогащен тяжелой серой уже в  $1,019^2$  раз.

Операции разложения и обмена повторяют до тех пор, пока не достигнут желаемой степени обогащения. Очевидно, что вследствие весьма малого отличия от единицы константы равновесия реакций изотопного обмена количество операций, так же как и число теоретических тарелок или пористых перегородок в описанных выше методах разделения изотопов, должно быть весьма велико.

В разделительных колонках, действие которых основано на изотопном обмене, как и в ряде предыдущих методов, используется принцип противотока. Описанный метод разделения изотопов стабильных элементов оказывается особенно эффективным для легких элементов периодической системы.

Влияние изотопного эффекта на равновесие процессов молекулярной и ионнообменной адсорбции также может быть использовано для фракционирования и концентрирования изотопов. Так, молекулярный водород, адсорбированный на многих адсорбентах, оказывается значительно обогащенным дейтерием (до пяти раз при обычной температуре и до ста — при температуре жидкого водорода) по сравнению с природным. Заметное концентрирование изотопов хлора достигается на анионообменной смоле (элюент — азотнокислый калий).

Помимо перечисленных, существует еще ряд методов разделения и концентрирования стабильных изотопов, носящих более или менее частный характер.

Рассмотрение способов разделения и концентрирования стабильных изотопов позволяет сделать некоторые обобщения. На эффективность разделения, прежде всего, влияет величина коэффициента разделения, который может быть разным при разделении различными методами изотопов одного элемента. Для разделения изотопов легких элементов наиболее эффективны методы фракционной перегонки и изотопного обмена; для срединных и тяжелых элементов наибольший эффект дают методы газовой диффузии и центрифугирования, зависящие не от отношения, а от разности масс разделяемых изотопных разновидностей молекул. Для концентрирования весьма важного в промышленном отношении дейтерия наиболее эффективным оказывается электролиз воды.

**Характеристика некоторых стабильных изотопов.** Приведем характеристику некоторых стабильных изотопов, наиболее часто встречающихся в исследовательской практике и промышленности.

**Дейтерий.** Изотоп водорода с массовым числом два занимает особое место среди изотопов других элементов. Тут играет роль, прежде всего, уже отмечавшееся обстоятельство, что только у водорода существует такое громадное различие между массами изотопов: 100% в случае дейтерия и 200% в случае трития.

Как это ни странно, существование изотопов у водорода было открыто гораздо позже, чем у других элементов. Долгое время считали, что у водорода не может быть изотопов. Поэтому было предложено даже признать атомный вес водорода универсальной физической постоянной. Однако в 1932 г. американский физико-химик Юри предпринял специальное исследование, имевшее своей целью обнаружение изотопии у водорода. Юри подвергал многократной фракционированной перегонке жидкий водород. Результатом этого тщательно выполненного исследования явилось открытие тяжелого изотопа с массовым числом два. Вскоре было получено первое соединение дейтерия — тяжелая вода.

В 30-х годах было произведено тщательное определение атомных масс легкого изотопа водорода (протия) и дейтерия. Было найдено, что атомная масса протия равна  $1,008130 \pm 0,0000033$ , а атомная масса дейтерия  $2,014722 \pm \pm 0,0000064$ . Отношение Н : D в природных образцах воды незначительно колеблется в зависимости от происхождения воды (факт, объяснявшийся в разделе, посвященном закону постоянства изотопного состава) и составляет 6900 : 1.

Пожалуй, ни один из изотопов других химических элементов не играет такой важной самостоятельной роли в области практических приложений.

Наиболее важным соединением дейтерия является тяжелая вода D<sub>2</sub>O (в тех случаях, когда данный препарат тяжелой воды содержит меньше, чем  $\frac{2}{3}$  атомной доли дейтерия, правильнее состав такой воды изображать формулой HDO). В настоящее время тяжелая вода приобрела исключительно важное значение как замедлитель нейтронов в ядерных реакторах. Развитие работ по атомной энергетике на первом ее этапе во многом обязано разработке способов получения

тяжелой воды в больших масштабах. Многие физические свойства тяжелой воды были приведены выше (см. табл. 7).

Для исследовательских и препаративных целей используется ряд неорганических и органических соединений, в которых весь водород замещен на дейтерий: например, дейтеросерная кислота  $D_2SO_4$ , дейтерогидразин  $N_2D_4$ , дейтероуксусная кислота  $CD_3COOD$  и  $CH_3COOD$ , дейтеробензол  $C_6D_6$  и др. Соотношения между свойствами дейтерированных и «обычных» соединений приблизительно такие, как между  $D_2O$  и  $H_2O$ .

**Изотопы лития.** Природный литий состоит из двух изотопов:  $Li^6$  с содержанием 7,52% и  $Li^7$  — 92,48%. Из всех металлов литий характеризуется максимальным изотопным эффектом, так как масса тяжелого изотопа отличается от массы легкого на весьма значительную величину: 11,7%. Поэтому концентрирование и разделение изотопов осуществляется у лития легче, чем у большинства других элементов.

Изотопы лития широко используются в ядернофизических исследованиях для получения  $\alpha$ -частиц и нейтронов, а также для получения трития. Особое значение имеет дейтерид лития-6 ( $Li^6D$ ), который может применяться для осуществления термоядерной реакции.

**Изотопы кислорода.** Как уже упоминалось, природные соединения кислорода содержат смесь трех стабильных изотопов с массами 16, 17 и 18. Содержание этих изотопов в смеси составляет соответственно 99,7575%, 0,0392% и 0,2033%.

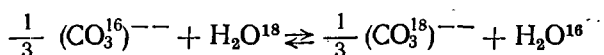
Существование изотопов кислорода было открыто в 1929 году Джоком и Джонстоном. Известно, что открытие изотопии кислорода привело к существованию двух шкал атомных масс: химической и физической (в первой за единицу атомной массы принималась  $1/16$  атомной массы природного кислорода; во второй —  $1/16$  атомной массы  $O^{16}$ ). В настоящее время почти повсеместное распространение получила унифицированная шкала атомных масс, где за единицу принимается  $1/12$  атомной массы  $C^{12}$ .

Полное разделение изотопов кислорода является весьма трудной задачей. Во всяком случае, разделение это достигается с гораздо большим трудом, чем разделение изотопов водорода — соответственно уменьшению изотопного эффекта. Вот почему физические константы соединений  $O^{18}$  изучены гораздо хуже, чем соединений дейтерия, и получены

большей частью не экспериментальным, а расчетным путем. Температура кипения воды, содержащей 100%  $O^{18}$ , на  $0,13^{\circ}C$  выше, чем у «обычной» воды. Теплоты плавления и испарения также отличаются на весьма малую величину (на 1—1,5%).

Существование двух стабильных изотопов водорода и трех стабильных изотопов кислорода дает основание различать следующие девять изотопных разновидностей воды: 1.  $H_2O^{16}$ ; 2.  $H_2O^{17}$ ; 3.  $H_2O^{18}$ ; 4.  $HDO^{16}$ ; 5.  $HDO^{17}$ ; 6.  $HDO^{18}$ ; 7.  $D_2O^{16}$ ; 8.  $D_2O^{17}$ ; 9.  $D_2O^{18}$ . Ввиду малого содержания тяжелых изотопов водорода и кислорода в природной воде концентрация изотопных разновидностей 5, 6 и особенно 7—9 исчезающе мала; эти разновидности могут быть лишь синтезированы из концентрированных препаратов дейтерия,  $O^{17}$  и  $O^{18}$ .

Зависимость констант равновесия реакций изотопного обмена кислорода от температуры была использована для разработки метода определения температуры воды в отдаленные геологические эпохи. Поскольку константа реакции изотопного обмена



уменьшается с повышением температуры, можно, сравнивая отношение  $O^{18}/O^{16}$  в различных карбонатных осадочных породах с эталонным для какой-то определенной температуры, рассчитать температуру образования этих осадочных пород. Этим путем получены хотя и приблизительные, но, несомненно, полезные сведения о температуре и климате в различные геологические эпохи.

### Глава 3. ТИПЫ РАДИОАКТИВНОГО РАСПАДА

Радиоактивностью называется самопроизвольное превращение атомных ядер изотопов химических элементов, приводящее к изменению энергии, заряда или массы ядра, либо ко всем этим следствиям одновременно.

В ряде случаев, например, при ядерных реакциях, связанных с бомбардировкой атомных ядер заряженными либо незаряженными элементарными частицами, а также ядрами различных атомов (см. гл. 5), или в случае термоядерных процессов, связанных со слиянием атомных ядер, образуется промежуточное так называемое компаунд-ядро. Распадаясь, компаунд-ядра дают продукты ядерной или термо-

ядерной реакции. Как правило, этот распад происходит весьма быстро — за время порядка  $10^{-21}$  с. Поэтому ядра с такими чрезвычайно малыми периодами полураспада исключают из рассмотрения радиоактивных явлений. К числу радиоактивных изотопов причисляют лишь те, время жизни которых составляет не менее  $10^{-12}$  с.

Прошедший через данное количество вещества поток излучения  $I$  связан с падающим потоком  $I_0$  универсальным, т. е. пригодным для любой области спектра электромагнитных колебаний, соотношением

$$I = I_0 e^{-\varepsilon m}. \quad (3.1)$$

Здесь  $m$  — количество молей вещества, а  $\varepsilon$  — коэффициент пропорциональности, называемый мольным коэффициентом поглощения.

**Скорость радиоактивного распада.** Пусть имеется некоторое количество радиоактивного изотопа, состоящее из  $N$  атомов. Скорость радиоактивного распада каждого изотопа есть строго постоянная величина, которая не зависит от того, в каком химическом соединении или в каком агрегатном состоянии находится данный элемент, а зависит лишь от числа имеющихся атомов  $N$ :

$$-\frac{dN}{d\tau} = \lambda N, \quad (3.2)$$

где  $dN$  — изменение числа атомов за время  $d\tau$ .

Коэффициент  $\lambda$  в уравнении (3.2) характеризует скорость распада и является постоянным для каждого радиоактивного изотопа. Интегрирование уравнения (3.2) приводит к выражению

$$\ln N = -\lambda\tau + \text{const}. \quad (3.3)$$

Физический смысл постоянной  $\text{const}$  можно определить, если в уравнение (3.3) подставить начальные условия. При  $\tau = 0$   $N = N_0$ . Отсюда

$$\ln \frac{N}{N_0} = -\lambda\tau, \quad N = N_0 e^{-\lambda\tau}. \quad (3.4)$$

Выражение  $-\frac{dN}{d\tau}$  является малоудобной характеристикой для пользования ею в качестве сравнения скоростей распада разных радиоактивных изотопов. Более удобной величиной является в данном случае период полураспада, т. е. время, в течение которого распадается

половина атомов данного радиоактивного изотопа (иногда эту величину называют средним временем жизни атома радиоактивного изотопа). Если в выражении (3.4)  $\tau$  заменить периодом полураспада  $\tau_{1/2}$ , то  $N = \frac{1}{2} N_0$ . Отсюда

$$\tau_{1/2} = \frac{\ln 2}{\lambda} = \frac{0,69}{\lambda}. \quad (3.5)$$

Выражение (3.5) связывает период полураспада с постоянной радиоактивного распада.

На практике период полураспада определяют, измеряя активность, т. е. количество распадов в единицу времени, исследуемого препарата через различные промежутки времени. Так как активность препарата пропорциональна числу атомов радиоактивного элемента, то, пользуясь уравнением (3.4), можно легко подсчитать период полураспада.

**Альфа-распад** — выбрасывание ядром двухзарядного ядра гелия ( $\text{He}^4$ )<sup>++</sup> — свойствен за весьма редкими исключениями только тяжелым элементам периодической системы. Природа  $\alpha$ -распада была установлена еще первыми исследователями радиоактивности, что позволило сформулировать одно из положений правила сдвига: при вылете из ядра  $\alpha$ -частицы порядковый номер ядра уменьшается на два, а массовое число — на четыре.

Испускаемые данным радиоактивным изотопом  $\alpha$ -частицы по своей энергии либо однородны, либо разделяются на небольшое число групп. Для различных изотопов эта энергия колеблется в пределах 4,5—8 МэВ (хотя изредка может принимать и большие значения).

Энергия  $\alpha$ -распада определяет очень большую скорость  $\alpha$ -частиц, вылетающих из ядра, — порядка  $15 \cdot 10^6$  м/с. Эта скорость приблизительно в полторы тысячи раз больше той скорости, которая необходима для преодоления поля тяготения Земли. Однако  $\alpha$ -частица не только не уходит за пределы земного притяжения, но и пролетает в атмосфере весьма короткий путь. Причина этого — в резком уменьшении энергии  $\alpha$ -частицы вследствие ее высокого ионизирующего действия. Довольно значительная масса  $\alpha$ -частицы и ее высокий заряд приводят к частым столкновениям  $\alpha$ -частицы с молекулами газов воздуха, которые и подвергаются диссоциации на атомы и последующей ионизации. Ионизирующая способность  $\alpha$ -излучения чрезвычайно высока — выше, чем всех иных типов радиоактивного излу-

чения. Одна  $\alpha$ -частица при движении в воздухе ионизирует около 200 000 молекул. Найдено, что  $\alpha$ -частицы всех известных нам  $\alpha$ -излучателей поглощаются слоем воздуха толщиной 0,02—0,07 м. Исследование энергетических характеристик  $\alpha$ -распада различных радиоактивных элементов позволило связать постоянную радиоактивного  $\alpha$ -распада  $\lambda_\alpha$  с длиной пробега  $\alpha$ -частицы в воздухе  $l$ :

$$\lg \lambda_\alpha = A \lg l + B, \quad (3.6)$$

где  $A$  и  $B$  — постоянные, причем, как будет показано в следующей главе,  $B$  характеризует принадлежность данного изотопа к определенному радиоактивному семейству. Выражение (3.6) носит название правила Гейгера—Нэттола.

Естественно, поглощение в более плотных, чем воздух, средах осуществляется в менее толстых слоях: пробег  $\alpha$ -частицы в металлах имеет порядок сотых долей миллиметра, в органических соединениях — немногим больше. Так, например, пробег  $\alpha$ -частиц в алюминии составляет  $1,6 \cdot 10^{-5}$  м.

На рис. 11 изображена так называемая кривая Брэгга, представляющая собою зависимость числа пар ионов, образующихся на 1 мм пробега  $\alpha$ -частицы, от расстояния от источника  $\alpha$ -излучения. По мере увеличения расстояния скорость ионизации вначале увеличивается медленно, затем быстро растет, достигает максимума и затем еще быстрее падает. Форма кривой Брэгга объясняется тем, что  $\alpha$ -частица, начиная двигаться, создает на своем пути ионы, расходуя на это определенную часть своей энергии, что, естественно, приводит к замедлению ее движения. Вследствие этого  $\alpha$ -частица дольше задерживается около каждой из встречных молекул воздуха, что увеличивает вероятность ионизации. Верхняя точка кривой соответствует присоединению к  $\alpha$ -частице двух электронов, вследствие чего она становится нейтральным атомом гелия и теряет ионизирующую способность.

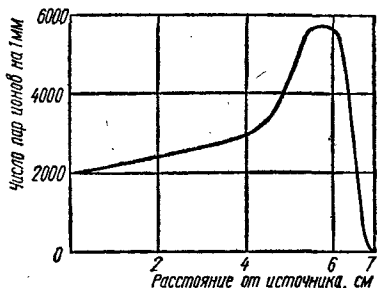


Рис. 11. Кривая Брэгга.

**Бета-распад** — радиоактивное превращение атомного ядра, при котором оно теряет электрон  $e$  или позитрон  $e^+$ . В первом случае  $\beta$ -распад связан с распадом нейтрона по схеме (1.3); во втором — с распадом протона по схеме (1.4). У подавляющего большинства  $\beta$ -радиоактивных изотопов распад связан с выбросом электрона, поэтому далее, за исключением особо оговариваемых случаев, говоря о  $\beta$ -излучении, будем подразумевать испускание ядром электрона.

Природа  $\beta$ -излучения установлена еще на заре изучения естественной радиоактивности. Тогда же было выведено

правило сдвига, относящееся к  $\beta$ -распаду, которое в современных терминах формулируется следующим образом: при вылете из ядра  $\beta$ -частицы массовое число не изменяется, а порядковый номер увеличивается на единицу (последнее становится очевидным, если учесть, что заряд электрона равен — 1).

В отличие от  $\alpha$ -излучения  $\beta$ -излучение, испускаемое данным радиоактивным изотопом, не имеет какой-либо определенной энергии. Энергия  $\beta$ -частиц изменяется от какой-то величины, весьма близкой к нулю, до определенной для каждого изотопа

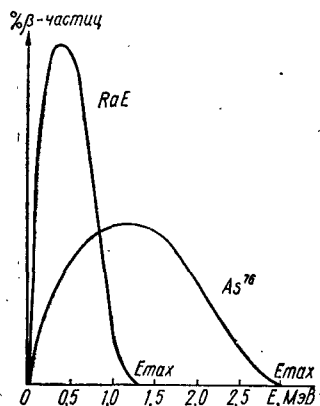


Рис. 12. Энергетический спектр  $\beta$ -частиц  $RaE$  и  $As^{76}$ .

величины, называемой максимальной энергией  $\beta$ -излучения. Значения максимальной энергии различных  $\beta$ -радиоактивных изотопов колеблются в широких пределах — от 15 КэВ (килоэлектронвольт) до 15 МэВ.

На рис. 12 приведен типичный энергетический спектр  $\beta$ -радиоактивных изотопов. По оси абсцисс отложена энергия  $\beta$ -частиц, по оси ординат — процент  $\beta$ -частиц, обладающих данной энергией. Из рисунка видно, что можно только говорить о максимальной энергии  $\beta$ -излучения, а также о какой-то энергии, которой обладает максимальное число  $\beta$ -частиц (это значение энергии соответствует максимуму на кривой энергетического спектра).

Можно отметить следующее важное правило: средняя энергия  $\beta$ -излучения обычно равна одной трети максимальной. Так, например, средняя энергия  $\beta$ -частиц искусственно-

го радиоактивного изотопа серы  $S^{35}$  равна 0,056 МэВ, а максимальная энергия составляет 0,169 МэВ.

Теория  $\beta$ -распада была создана Э. Ферми в 1934 г. По теории Ферми, испускание  $\beta$ -частицы является следствием перехода нейтрона ядра в протон с одновременным испусканием электрона, либо перехода протона в нейтрон с испусканием позитрона. Эти переходы в обоих случаях сопровождаются испусканием нейтрино.

При взаимодействии  $\beta$ -частиц с окружающим веществом так же, как и в случае  $\alpha$ -частиц, происходит ионизация молекул этого вещества. Ионизирующая способность  $\beta$ -излучения меньше по сравнению с  $\alpha$ -излучением — соответственно меньшему заряду и массе.  $\beta$ -частица с энергией порядка 1 МэВ при движении в воздухе образует приблизительно 30 000 пар ионов. Вот почему проникающая способность  $\beta$ -лучей выше, чем у  $\alpha$ -лучей:  $\beta$ -частица может пролетать в воздухе путь в несколько метров.

Длина максимального пробега  $\beta$ -частиц в различных материалах зависит от максимальной энергии  $\beta$ -излучения. Так, максимальный пробег  $\beta$ -частиц, испускаемых  $S^{35}$  ( $E_{\max} = 0,167$  МэВ), составляет в воздухе 0,28, а в алюминии —  $1 \cdot 10^{-4}$  м; в случае  $Sr^{89}$  ( $E_{\max} = 1,500$  МэВ) в тех же объектах максимальный пробег составляет соответственно 5,1 и  $2,47 \cdot 10^{-3}$  м.

Часто проникающую способность  $\beta$ -излучения характеризуют не длиной максимального пробега, а массой поглощающего вещества, приходящегося на 1 см<sup>2</sup> его поверхности, для чего длину максимального пробега умножают на плотность материала. Так, проникающая способность  $\beta$ -частиц  $Sr^{89}$  в алюминии будет составлять  $2,47 \cdot 10^{-3}$  м  $\cdot 2,7$  Мг/м<sup>3</sup> = 6,67 кг/м<sup>2</sup>.

Позитронное излучение существенно отличается от электронного  $\beta$ -излучения. Причина этого — в крайне коротком времени существования позитрона. За время, меньшее  $10^{-9}$  с, позитрон захватывает электрон, превращаясь при взаимодействии с ним в два фотона. Этот процесс называется аннигиляцией пары  $e^+ + e^-$ . Позитронное излучение свойственно лишь искусственным радиоактивным изотопам и является следствием избытка протонов в ядре изотопа. Если число протонов, входящих в состав ядра, на единицу превышает число нейтронов, то в результате позитронного распада образуется ядро, в котором число нейтронов на

единицу превышает число протонов. Такие сопряженные ядра называются зеркальными. Так, например, при позитронном распаде  $\text{Sc}^{41}$  образуется зеркальный  $\text{Ca}^{41}$ .

**Электронный захват.** По своей природе к  $\beta$ -распаду близко примыкает радиоактивное превращение ядра, называемое электронным захватом. В тех случаях, когда отношение  $\frac{n}{p}$  в ядре атома данного изотопа меньше величины, отвечающей стабильным ядрам для данной области заряда ядра (см. гл. 1), т. е. ядро характеризуется избытком протонов, переходить в устойчивую область оно может, захватывая электрон из электронной оболочки атома.

Большей частью захватываемый электрон расположен на ближайшем к ядру энергетическом слое (слой  $K$ ), поэтому часто электронный захват называют  $K$ -захватом, хотя возможны редкие случаи  $L$ -захвата.

Явление  $K$ -захвата подчиняется всем законам радиоактивного распада: оно характеризуется периодом полураспада, постоянной распада и т. п. Характерным примером электронного захвата является радиоактивность природного изотопа калия  $\text{K}^{40}$ . При  $K$ -захвате  $\text{K}^{40}$  превращается в изотоп аргона с такой же атомной массой. Этот захват сопровождается выбросом  $\gamma$ -кванта. Радиоактивность природных соединений калия является причиной ряда интересных явлений, которые будут рассмотрены в следующей главе.

Наиболее часто  $K$ -захват наблюдается у тяжелых элементов периодической системы. Это связано с тем, что с увеличением заряда ядра уменьшается радиус орбит  $K$ -слоя и, следовательно, вероятность захвата электрона ядром.

**Гамма-распад.** При переходе из возбужденного энергетического состояния в устойчивое ядро атом высвобождает один или несколько квантов энергии, выделяющейся в виде  $\gamma$ -излучения. Гамма-лучи занимают определенный интервал спектра электромагнитных колебаний, отличаясь от рентгеновских лучей меньшей длиной волн. Гамма-излучение имеет весьма ярко выраженные волновые свойства:  $\gamma$ -лучи подвержены дифракции, интерференции и т. п. Все же целый ряд свойств позволяет рассматривать  $\gamma$ -излучение как корпускулярное, дискретное. Ниже рассматриваются некоторые из этих свойств.

Одним из наиболее важных явлений, вызываемых  $\gamma$ -излучением, является фотоэффект. При фотоэффекте квант  $\gamma$ -излучения выбивает из атома электрон, сообщая ему при

этом некоторую энергию. Нетрудно установить дискретную природу этого явления. Количественное исследование фотоэффекта является одним из методов определения энергии  $\gamma$ -излучения.

Весьма показательным отражением корпускулярной природы  $\gamma$ -излучения является эффект Комптона, заключающийся в том, что  $\gamma$ -квант, сталкиваясь с электроном электронной оболочки атома, передает ему часть своей энергии. При этом и  $\gamma$ -квант, и электрон покидают ядро. Это, естественно, ведет к изменению энергии кванта, а следовательно, к изменению частоты его колебаний. С корпускулярностью  $\gamma$ -излучения связано и превращение фотона в пару электрон + позитрон.

Перечисленные эффекты обуславливают, главным образом, поглощение излучения веществом и свойственны  $\gamma$ -излучению определенной энергии. Так, эффект Комптона наблюдается при энергиях фотонов примерно до 0,6 МэВ для тяжелых атомов и до 0,05 МэВ — для легких. Превращение  $\gamma$ -фотонов в пару электрон + позитрон наблюдается в области весьма больших энергий (0,05—10 МэВ для легких атомов и 0,5—5 МэВ — для тяжелых).

Вместе с тем, описанные явления имеют и некоторые общие характеристики. Так, наблюдаемые эффекты усиливаются с увеличением порядкового номера элемента. Вот почему тяжелые элементы периодической системы поглощают  $\gamma$ -излучение гораздо лучше, чем легкие. Впрочем, поглощение  $\gamma$ -излучения веществом происходит в меньшей степени, чем в случае  $\alpha$ - и  $\beta$ -излучений. Соответственно проникающая способность  $\gamma$ -излучения выше по сравнению с названными типами радиоактивного излучения. Так, полное поглощение  $\gamma$ -излучения происходит в металле толщиной в несколько сантиметров.

Способность различных веществ поглощать  $\gamma$ -излучение удобно характеризовать так называемым слоем половинного поглощения — величиной, которую можно вывести из уравнения (3.1) и равной

$$x_{1/2} = \frac{0,693}{\varepsilon} \quad (3.7)$$

(молярный коэффициент поглощения  $\varepsilon$  в данном случае имеет размерность  $\text{м}^{-1}$ ).

Слой половинного поглощения свинцом, например, для  $\gamma$ -лучей с энергией 1 МэВ равен 0,009 м.

Так как  $\gamma$ -излучение не вызывает изменения массы и порядкового номера ядра, то продукт распада является тем же химическим элементом, что и материнский атом (при условии, разумеется, что  $\gamma$ -излучение не является побочным при  $\alpha$ - или  $\beta$ -излучении).

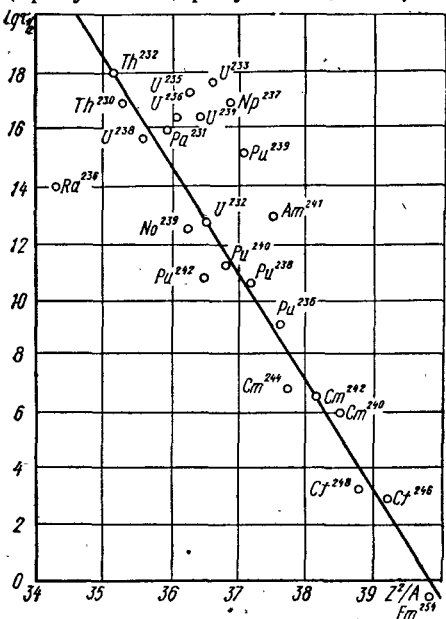


Рис. 13. Зависимость логарифма периода полураспада по спонтанному типу от  $Z^2/A$ .

Спонтанное деление ядра. Рассмотренные выше схемы самопроизвольного распада атомного ядра предусматривают при радиоактивном распаде относительно небольшое изменение массы ядра. Возможна принципиально иная схема распада, при которой ядро делится на два или большее число осколков, часто с одновременным выбрасыванием одного или нескольких нейтронов. Этот вид радиоактивного распада получил название спонтанного деления ядер.

Спонтанный распад свойствен только тяжелым элементам периодической системы (начиная от  $Z = 90$ ). Период полураспада по спонтанному типу у естественных радиоактивных элементов весьма велик. Например, у урана-238 он составляет  $8 \cdot 10^{15}$ , у урана-235 —  $1,8 \cdot 10^{17}$  лет. Однако с увеличением порядкового номера ядер или, вернее, с увеличением соотношения  $Z^2/A$  он быстро уменьшается. Так, для плутония-244 период полураспада по этому типу равен  $2,5 \cdot 10^{10}$  лет, для ядра 96-го элемента кюрия-248 период полураспада уменьшается на четыре порядка. Для 100-го элемента фермия период полураспада выражается месяцами. Для 102-го элемента нобелия время существования ядер исчисляется минутами, для 105-го — секундами. Это уменьшение происходит закономерно: зависимость логарифма

периода спонтанного деления ядер от функции  $Z^2/A$  укладывается на одну прямую (рис. 13).

После синтеза и изучения свойств трансурановых элементов (подробнее см. гл. 5) — элементов, стоящих в периодической системе за ураном, — закономерности спонтанного деления ядер стали более очевидными. Приведенная на рис. 13 зависимость охватывает тяжелые элементы периодической системы, начиная от тория и кончая трансурановым элементом фермием, но может быть продолжена в сторону элементов с более высоким  $Z$ .

Спонтанный распад идет одновременно с распадом по обычному ( $\alpha$ ,  $\beta$ ,  $\gamma$ ) типу. Однако, если у первых членов ряда тяжелых естественных радиоактивных элементов (начиная с полония) один акт распада по спонтанному типу приходится на много миллионов актов распада по обычному типу, то у элементов с порядковыми номерами выше ста периоды полураспадов обоих типов сравниваются, а далее с ростом  $Z$  спонтанный распад становится основным типом радиоактивных превращений ядер.

#### Глава 4. ЕСТЕСТВЕННЫЕ РАДИОАКТИВНЫЕ ИЗОТОПЫ

Естественные радиоактивные элементы в периодической системе. Первые из открытых радиоактивных элементов предполагались в самом конце периодической системы элементов. Основные законы и закономерности радиоактивного распада были установлены как раз на примере элементов с порядковыми номерами от 84 (полоний) до 92 (уран). Были обнаружены следующие специфические свойства радиоактивных элементов: а) способность вызывать почернение фотопластинки (фотохимический эффект); б) выделение газов при радиоактивном распаде (образование гелия и различных изотопов радона); в) выделение тепла при радиоактивном распаде; г) возбуждение флуоресценции.

Долгие годы считалось, что естественная радиоактивность проявляется лишь у тяжелых элементов периодической системы. На основании этой концепции был создан ряд гипотез природы радиоактивного распада. Однако по мере усовершенствования методов измерения радиоактивности был установлен ряд опытных фактов, которые показали, что большое значение  $Z$  вовсе не является необходимым условием наличия у ядра радиоактивных свойств. Еще в 1907 г. Кембелом и Вудом были открыты радиоактивные

свойства у калия ( $Z = 19$ ). Разумеется, радиоактивность калия оказалась выраженной гораздо более слабо, чем у тяжелых элементов периодической системы, но тем не менее энергия радиоактивного излучения и период полураспада калия оказались достаточными, чтобы зафиксировать радиоактивный распад, несмотря на примитивность, с современной точки зрения, методов определения радиоактивности, существовавших в то время.

Последующие годы внесли существенное изменение в наши взгляды о расположении радиоактивных элементов в периодической системе. Особенно крупные исследования в этом направлении были проведены в последние два десятилетия, когда методы измерения радиоактивности весьма усовершенствовались.

Естественные радиоактивные изотопы, т. е. изотопы, образующиеся в природе помимо деятельности человека, были обнаружены у очень многих элементов начала и середины периодической системы. В табл. 10 приводятся естественные радиоактивные изотопы элементов с порядковыми номерами от 1 до 83 (т. е. до тех естественных элементов, радиоактивные свойства которых были давно открыты и изучены), радиоактивность которых в настоящее время бесспорно установлена. Из табл. 10 видно, что, помимо девяти «тяжелых» радиоактивных элементов, известных еще с первых десятилетий исследования радиоактивности (полоний, астат, радон, франций, радий, актиний, торий, протактиний и уран \*), естественные радиоактивные изотопы существуют, по крайней мере, еще у 46 химических элементов. Таким образом, большая часть элементов периодической системы обладает естественной радиоактивностью.

Сравнение периодов полураспада естественных радиоактивных элементов середины периодической системы с периодами полураспада «тяжелых» элементов объясняет тот факт, почему для обнаружения радиоактивных свойств первых из них потребовались гораздо более совершенные методы эксперимента, чем в случае элементов с  $Z > 83$ . Действительно, только в случае калия период полураспада имеет порядок миллиардов лет. У остальных же срединных радиоактивных элементов период полураспада составляет  $10^{14}$ —

---

\* Элементы 85 и 87 — астат и франций — были открыты значительно позже остальных «тяжелых» естественных радиоактивных элементов; они были вначале синтезированы, а затем уже найдены в природе.

$10^{18}$ , а у отдельных даже превышает  $10^{20}$  лет. В то же время период полураспада естественных радиоактивных элементов с  $Z > 83$  не превышает по порядку  $10^9$  лет, а чаще — значительно меньше. Открытие же естественных радиоактивных изотопов легких элементов, периоды полураспадов

Таблица 10

Естественные радиоактивные изотопы элементов с  $Z \leq 83$

| Изотоп            | Тип распада                  | Период полураспада, годы | Изотоп            | Тип распада        | Период полураспада, годы |
|-------------------|------------------------------|--------------------------|-------------------|--------------------|--------------------------|
| H <sup>3</sup>    | $\beta$                      | 12,26                    | I <sup>127</sup>  | $\beta$            | $6 \cdot 10^{14}$        |
| Be <sup>10</sup>  | $\beta$                      | $2,5 \cdot 10^6$         | Sn <sup>124</sup> | $\beta$            | $2 \cdot 10^{17}$        |
| C <sup>14</sup>   | $\beta$                      | $5,76 \cdot 10^3$        | Te <sup>123</sup> | K-захват           | $> 10^{13}$              |
| Na <sup>22</sup>  | $\beta^+, \gamma$            | 2,58                     | Te <sup>130</sup> | $\beta$            | $1,4 \cdot 10^{21}$      |
| Si <sup>32</sup>  | $\beta$                      | 710                      | Ba <sup>133</sup> | $\beta$            | $> 10^{15}$              |
| P <sup>33</sup>   | $\beta$                      | 0,07                     | La <sup>138</sup> | $\beta, K$ -захват | $7 \cdot 10^{10}$        |
| S <sup>35</sup>   | $\beta$                      | 0,39                     | Ce <sup>142</sup> | $\alpha$           | $5 \cdot 10^{15}$        |
| Ce <sup>38</sup>  | $\beta$                      | $4,4 \cdot 10^5$         | Pr <sup>141</sup> | $\alpha$           | $> 2 \cdot 10^{16}$      |
| Ar <sup>37</sup>  | $\beta$                      | 0,09                     | Nd <sup>144</sup> | $\alpha$           | $5 \cdot 10^{16}$        |
| K <sup>40</sup>   | $\beta, K$ -захват, $\gamma$ | $1,25 \cdot 10^9$        | Nd <sup>150</sup> | $\beta$            | $5 \cdot 10^{10}$        |
| Ca <sup>48</sup>  | $\beta$                      | $2 \cdot 10^{16}$        | Sm <sup>147</sup> | $\alpha$           | $6,7 \cdot 10^{11}$      |
| V <sup>50</sup>   | $\beta$                      | $4,8 \cdot 10^{14}$      | Tb <sup>159</sup> | $\alpha$           | $> 5 \cdot 10^{16}$      |
| Cr <sup>54</sup>  | $\beta$                      | $> 6 \cdot 10^{15}$      | Dy <sup>156</sup> | $\alpha$           | $> 10^{18}$              |
| Fe <sup>58</sup>  | $\beta$                      | $> 3 \cdot 10^{14}$      | Ho <sup>165</sup> | $\alpha$           | $> 6 \cdot 10^{16}$      |
| Ni <sup>64</sup>  | $\beta$                      | $> 3 \cdot 10^{15}$      | Tu <sup>169</sup> | $\alpha$           | $> 5 \cdot 10^{16}$      |
| Zn <sup>64</sup>  | $\beta$                      | $> 8 \cdot 10^{15}$      | Lu <sup>175</sup> | $\alpha$           | $1 \cdot 10^{17}$        |
| Zn <sup>70</sup>  | $\beta$                      | $> 10^{15}$              | Lu <sup>176</sup> | $\beta$            | $2,4 \cdot 10^{10}$      |
| Ge <sup>76</sup>  | $\beta$                      | $> 2 \cdot 10^{16}$      | Ta <sup>180</sup> | $\beta, K$ -захват | $2 \cdot 10^{13}$        |
| Se <sup>82</sup>  | $\beta$                      | $> 10^{17}$              | W <sup>186</sup>  | $\beta$            | $> 6 \cdot 10^{15}$      |
| Kr <sup>85</sup>  | $\beta$                      | 10,3                     | Re <sup>187</sup> | $\beta$            | $4 \cdot 10^{12}$        |
| Rb <sup>87</sup>  | $\beta$                      | $6,16 \cdot 10^{10}$     | Os <sup>187</sup> | K-захват           | $> 10^{15}$              |
| Sr <sup>88</sup>  | $\beta$                      | $> 3 \cdot 10^{16}$      | Os <sup>192</sup> | $\beta$            | $> 10^{14}$              |
| Zr <sup>96</sup>  | $\beta$                      | $> 5 \cdot 10^{17}$      | Pt <sup>190</sup> | $\alpha$           | $5,9 \cdot 10^{11}$      |
| Mo <sup>92</sup>  | $\beta$                      | $> 4 \cdot 10^{18}$      | Pt <sup>192</sup> | $\alpha$           | $\sim 10^{15}$           |
| Mo <sup>100</sup> | $\beta$                      | $> 3 \cdot 10^{17}$      | Pt <sup>198</sup> | $\beta$            | $10^{15}$                |
| Cd <sup>100</sup> | $\beta$                      | $> 6 \cdot 10^{16}$      | Au <sup>197</sup> | $\alpha$           | $> 3 \cdot 10^{16}$      |
| Cd <sup>116</sup> | $\beta$                      | $> 10^{17}$              | Pb <sup>204</sup> | $\alpha$           | $1,4 \cdot 10^{17}$      |
| In <sup>113</sup> | K-захват                     | $> 10^{14}$              | Bi <sup>209</sup> | $\alpha$           | $2,7 \cdot 10^{17}$      |

которых сравнительно малы, затруднялось из-за весьма низкого содержания их в природе. Громадные значения периодов полураспада естественных радиоактивных изотопов большинства легких и срединных радиоактивных элементов делают весьма затруднительным установление факта радиоактивности данного элемента, а тем более характеристик радиоактивного распада. Так, например, собственная

радиоактивность 1 кг металлического олова, обусловленная распадом естественного радиоактивного изотопа  $\text{Sn}^{124}$ , составляет два распада в минуту. Понятно, что обнаружить такую радиоактивность на фоне значительной радиоактивности окружающей среды, особенно учитывая поглощающую способность металла, очень нелегко. Вот почему для большей части естественных радиоактивных изотопов, данные по которым сведены в табл. 10, периоды полураспада определены приближенно.

Большинству естественных радиоактивных изотопов легких и срединных элементов периодической системы свойствен  $\beta$ -распад, иногда двойной, т. е. при распаде ядро увеличивает свой заряд на две единицы. Так, при двойном  $\beta$ -распаде  $\text{Mo}_{42}^{100}$  образуется  $\text{Ru}_{44}^{100}$ . В ряде случаев зафиксирован  $K$ -захват либо  $\alpha$ -распад.

Данные об устойчивости атомных ядер (см. гл. 1) не делают неожиданным открытие естественной радиоактивности у большинства элементов периодической системы, что само по себе дает основание считать естественную радиоактивность общим свойством всех химических элементов. Действительно, можно предположить, что, поскольку всегда существует отличная от нуля вероятность прохождения частицы сквозь потенциальный барьер, любое ядро способно к самопроизвольному распаду. Таким образом, радиоактивность является не каким-то особенным свойством материи, присущим лишь сравнительно небольшой группе химических элементов, а есть общее свойство материального мира.

Непрерывное превращение элементов друг в друга является выразительным подтверждением известного тезиса марксистской диалектики о непрерывном развитии как одной из главных особенностей материи. Непрерывное изменение присуще материи уже на атомной градации материи — независимо от того, входит ли данный атом в состав неорганической или органической молекулы.

**Развитие и превращение элементов во Вселенной.** Материал, изложенный в предыдущем разделе, показывает, что всем элементам холодной материи Вселенной, независимо от их химической формы и местонахождения, объективно присущ радиоактивный распад. В связи с этим закономерно возникает вопрос о характере эволюции химических элементов в горячей материи Вселенной. Современные астрофизика и астрохимия позволяют дать более или менее определенный ответ на этот вопрос.

Спектральный анализ, химическое исследование метеоритов, изучение космических лучей и другие методы дают нам возможность определять соотношение различных изотопов во Вселенной. В доступной непосредственному изучению области мирового пространства все вещество состоит примерно на 76% (по массе) из водорода и на 23% — из гелия. На долю всех остальных элементов приходится всего 1%. На рис. 14 приведена диаграмма относительной распространенности элементов во Вселенной.

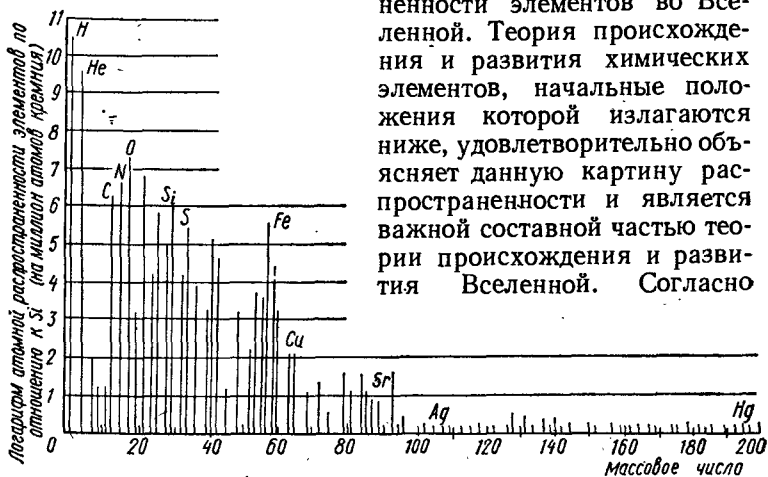


Рис. 14. Относительная распространенность элементов во Вселенной.

последней, химические элементы образовались из первичной материи (нейтронов) в некоторый, судя по всему, весьма малый промежуток времени, с которого следует отсчитывать возраст современной Вселенной.

В основе теории развития элементов на звездах лежит представление о том, что химический состав звезды является функцией ее возраста. У молодых звезд, примером которых может служить Солнце, преобладающими элементами являются водород и гелий; последний образуется из водорода в результате термоядерного синтеза, обуславливающего энергетические процессы на звезде. Последовательность ядерных реакций, приводящих к синтезу гелия из водорода на звездах, была обоснована Г. Бете (1938 г.). Эта схема, называемая циклом Бете, состоит из следующих последовательных реакций:  $C^{12} + H^1 \rightarrow N^{13}$ ;  $N^{13} \rightarrow C^{13}$ ;  $C^{13} + H^1 \rightarrow N^{14}$ ;

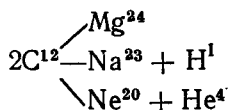
$N^{14} + H^1 \rightarrow O^{16}$ ;  $O^{16} \beta \rightarrow N^{16}$ ;  $N^{16} + H^1 \rightarrow C^{12} + He^4$ . Таким образом, в реакции синтеза гелия из водорода изотоп углерода  $C^{12}$  служит своеобразным катализатором.

Согласно более поздним расчетам, образование гелия может протекать по иному циклу:  $2H^1 \rightarrow H^2 + e^+$ ;  $H^2 + H^1 \rightarrow He^3$ ;  $2He^3 \rightarrow He^4 + 2H^1$ . По-видимому, углеродно-азотный цикл синтеза гелия осуществляется в центральной части Солнца, а протон-протонный — в периферийных областях, характеризующихся по сравнению с ядром более низкой температурой.

При условиях протекания реакции синтеза гелия возможно протекание некоторых побочных реакций, приводящих к образованию изотопов лития и бериллия, относительная распространенность которых во Вселенной как раз соответствует вероятности протекания этих побочных реакций.

В тех звездах, где значительная масса водорода «выгорела», образуется гелиевое ядро и реакции синтеза гелия из водорода происходят лишь в тонком слое вблизи от поверхности ядра. Такие звезды называются гетерогенными в отличие от гомогенных звезд, масса которых в основном сосредоточена в ядре.

Результатом образования значительного количества гелия является колоссальное сжатие в гелиевом ядре и, как следствие этого, повышение температуры до 150 млн. градусов. При этой температуре осуществляется синтез углерода из трех ядер гелия:  $3He^4 \rightarrow C^{12}$ . Дальнейшее повышение температуры и давления приводит к присоединению гелия к атомам углерода с образованием кислорода. После «выгорания» значительной части гелия происходит дальнейшее сжатие и повышение температуры свыше 600 млн. градусов. При этих условиях становится возможным образование элементов с порядковыми номерами, значительно превышающими порядковый номер углерода:



Взаимодействие образовавшихся элементов с протонами и  $\alpha$ -частицами приводит к образованию целого ряда элементов (кремния, серы, аргона, кальция, титана).

Энергетические характеристики атомных ядер (см. гл. 1)

показывают, что ядерные реакции образования элементов на звездах будут экзотермичными вплоть до элементов группы железа, на которые приходится максимум удельной энергии связи нуклонов в ядре.

Дальнейшая судьба химических элементов определяется развитием звезды. После образования элементов группы железа возможно сильнейшее гравитационное сжатие вещества звезды, при котором может со скоростью взрыва произойти почти полный распад образовавшихся элементов на гелий и нейтроны; энергия, необходимая для такого распада, поставляется гравитационными силами. Внешние оболочки звезды, состоящие в основном из легких элементов, разогреваются, что может привести к термоядерному взрыву громадной мощности, при котором в окружающее пространство выбрасывается огромное количество материи. Описанный процесс представляет собою явление, называемое взрывом сверхновой звезды. Выброшенное при взрыве сверхновой звезды вещество образует межзвездный газ — основной материал для формирования холодной материи Вселенной, а главное, для так называемых звезд второго поколения.

В начальных периодах развития звезд второго поколения на них протекают ядерные процессы, аналогичные тем, которые проходят на звездах первого поколения, но присутствие довольно большого числа изотопов, образовавшихся еще на родительской звезде элементов, позволяет этим ядерным процессам развиваться вплоть до образования весьма тяжелых элементов.

Расшифровка процессов, протекающих на таких звездах, является делом будущего. Однако образование на них элементов, более тяжелых, чем железо, может считаться доказанным. Так, в нескольких случаях было зафиксировано излучение, принадлежащее технецию, что само по себе является свидетельством более позднего образования этого элемента, поскольку даже самый долгоживущий изотоп этого элемента  $Tc^{97}$  характеризуется весьма малым по астрономическимшкалам времени периодом полураспада  $2,6 \times 10^6$  лет.

Имеются веские основания считать, что быстрый спад светимости ряда сверхновых звезд, который во всех случаях подчиняется одной закономерности: после быстрого достижения максимума светимость далее уменьшается вдвое за каждые 55 дней, — связан с радиоактивным распадом какого-

либо из изотопов зауранового элемента. По-видимому, этим изотопом является изотоп калифорния  $\text{Cf}_{98}^{254}$ , период полураспада которого весьма близок к указанной величине.

Расчет вероятности образования тяжелых элементов при описанных процессах приводит к соотношению этих элементов, весьма близкому к тому, которое мы наблюдаем на Земле. Это дает основание предполагать, что рассматриваемый в общем химический состав холодной материи одинаков во всех ее областях. Излишне подчеркивать, насколько важен этот вывод для формирования правильного материалистического мировоззрения.

Можно не сомневаться, что развитие астрофизики и астрохимии приведет к существенному уточнению изложенной гипотезы. Но несомненно то, что во Вселенной осуществляется непрерывное развитие элементов, непрерывное превращение элементов друг в друга. В холодной материи это развитие идет в направлении уменьшения порядковых номеров, в горячей материи — в направлении увеличения. Непрерывный же обмен между холодной и горячей материями — одно из проявлений бесконечности Вселенной в пространстве и во времени.

**Легкие естественные радиоактивные изотопы.** Для удобства рассмотрения свойств естественных радиоактивных элементов разделим химические элементы на легкие (элементы I—III периодов периодической системы), срединные (элементы IV—VI периодов вплоть до элемента 83 — висмута) и тяжелые (элементы с  $Z \geq 84$ ).

Легкие естественные радиоактивные элементы (см. табл. 10) образуются в подавляющем большинстве случаев при ядерных реакциях компонентов космических лучей с химическими элементами, входящими в состав атмосферы. Так, например, тритий образуется при взаимодействии с элементами атмосферы нейтронной или протонной компоненты космических лучей:  $\text{N}^{14} + n^1 \rightarrow \text{H}^3 + \text{C}^{12}$ ;  $\text{O}^{16} + n^1 \rightarrow \text{H}^3 + \text{N}^{14} + e^+$ ;  $\text{N}^{14} + n^1 \rightarrow 3\text{He}^4 + \text{H}^3$ . Радиоактивный изотоп углерода  $\text{C}^{14}$  образуется в результате реакций:  $\text{N}^{14} + n^1 \rightarrow \text{C}^{14} + \text{H}^1$ ;  $\text{O}^{16} + \text{H}^1 \rightarrow \text{C}^{14} + 3\text{H}^1$  \*. Радиоактивный изотоп  $\text{Cl}^{36}$  возникает вследствие ядерного

---

\* В этой и последующей реакциях в результате взаимодействия с ядром протона выделяются протоны, существенно отличающиеся по энергии от вступившего в реакцию.

процесса:



Астрофизика дает основания считать, что средний уровень космического излучения, падающего на Землю, можно считать постоянным. Отсюда можно считать постоянным количество легких естественных радиоактивных элементов, образующихся в определенный промежуток времени. Поскольку же периоды полураспада этих изотопов сравнительно невелики, содержание их в природе постоянно (равновесие между образующимися и распадающимися легкими естественными радиоактивными элементами было нарушено сравнительно недавно — в последние десятилетия — из-за термоядерных испытаний, а также печально известного по Хиросиме и Нагасаки применения термоядерного оружия).

Естественные радиоактивные изотопы водорода и особенно углерода находят в высшей степени интересное применение для определения возраста природных и археологических объектов (см. стр. 72).

**Срединные естественные радиоактивные изотопы.** Из числа срединных естественных радиоактивных элементов, перечисленных в табл. 10, самым важным, несомненно, является  $\text{K}^{40}$ .

Радиоактивный калий-40 составляет 0,0119% от суммы всех изотопов калия. Калий-40 распадается двумя путями: 88% распадающихся атомов выбрасывают  $\beta$ -частицу и превращаются в стабильный изотоп кальция  $\text{Ca}^{40}$ ; 12% атомов претерпевают К-захват и превращаются в стабильный изотоп аргона  $\text{Ar}^{40}$ . Общий период полураспада по обеим схемам составляет  $1,30 \cdot 10^9$  лет.

Естественной радиоактивностью калия объясняется ряд явлений, которые прежде считались аномальными. Прежде всего следует напомнить об аномалии в относительных атомных массах калия и аргона. Хотя порядковый номер аргона меньше, чем калия, его атомная масса (39,948) выше атомной массы калия (39,102). На это обстоятельство обратил внимание еще Д. И. Менделеев. Объяснение калиево-аргоновая аномалия нашла только в естественной радиоактивности  $\text{K}^{40}$ . Дело в том, что в природном калии преобладающим (93,10%) является  $\text{K}^{39}$ . Вот почему средняя атомная масса калия приближается к 39. Преобладающим же изотопом природного аргона (99,6%) является изотоп с массой 40, который образуется из  $\text{K}^{40}$ . Вот почему средняя атомная

масса аргона выше, чем средняя атомная масса калия. Радиоактивность  $K^{40}$  поясняет и необычайно высокое содержание аргона в атмосфере. Действительно, содержание аргона в оболочке Земли (лито-, гидро- и атмосфере) почти в сто раз больше, чем всех остальных инертных газов, вместе взятых.

Хотя примесь  $K^{40}$  к другим изотопам калия незначительна и период полураспада его весьма велик, все же, благодаря значительному содержанию калия в земной оболочке (2,60%), его радиоактивный изотоп играет большую роль в геологической истории нашей планеты. Речь здесь идет, прежде всего, о теплоте, выделяемой  $K^{40}$  при радиоактивном распаде. Можно подсчитать, что более половины тепла, идущего из глубин Земли, обусловлено радиоактивным распадом элементов, находящихся в земной оболочке и более глубоких слоях планеты. Немногим меньше одной пятой этого радиогенного тепла обязано своим происхождением радиоактивному распаду  $K^{40}$ . Расчеты показывают, что три миллиарда лет назад количество тепла, выделяемого  $K^{40}$ , втрое превышало нынешний уровень.

Радиоактивным свойствам калия приписывается и тот факт, что содержание этого элемента в животных и растительных организмах, как правило, во много раз превышает содержание чрезвычайно близкого по многим свойствам натрия. Биологи проводили опыты, в которых значительная часть калия в растениях замещалась на натрий с добавлением равного по радиоактивности количества урана или радия. Оказалось, что такую замену, в отличие от тех случаев, когда натрий вводился без радиоактивных добавок, растения переносят без вреда.

Следует упомянуть об изотопе  $Rb^{87}$ , обладающем по сравнению с большинством остальных срединных элементов сравнительно малым периодом полураспада. Этот изотоп рубидия, распадаясь, превращается в стронций. Поэтому  $Rb^{87}$  так же, как  $K^{40}$ , находит применение в геохронологии (см. стр. 72).

Радиоактивные свойства остальных срединных элементов периодической системы из-за чрезвычайно больших периодов полураспада, позволяющих с практической точки зрения считать их стабильными, пока практического применения не находят.

**Тяжелые естественные радиоактивные изотопы. Радиоактивные семейства.** К тяжелым естественным радиоэlemen-

там относятся элементы периодической системы с порядковыми номерами от 83 (полоний) до 92 (уран).

Все радиоактивные элементы с порядковыми номерами от 84 до 92, распадаясь, образуют значительное число продуктов радиоактивного распада. Вот почему эти элементы имеют большое число изотопов, весьма различающихся периодами полураспада. Так, например, 84-й элемент полоний имеет тринадцать изотопов с массами от 203 до 218 и периодами полураспада от  $10^{-7}$  секунды до 103 лет.

Радиоактивный распад заканчивается тогда, когда образуется стабильный изотоп. Почти во всех случаях это бывает один из изотопов свинца.

Внимательное изучение продуктов радиоактивного распада различных элементов позволило Содди и Фаянсу в 1913 г. сформулировать так называемое правило сдвига, которое в современной формулировке гласит: каждый  $\alpha$ -распад уменьшает порядковый номер элемента на два, а массовое число изотопа — на четыре;  $\beta$ -распад не вызывает изменения массового числа, но увеличивает порядковый номер на единицу.

В ряде случаев один изотоп может распадаться по двум схемам; часть атомов претерпевает  $\alpha$ -распад, а остальные атомы этого изотопа распадаются по  $\beta$ -типу. В этом случае, естественно, один изотоп дает различные продукты радиоактивного распада.

Правило сдвига позволяет разделить все «тяжелые» радиоактивные изотопы на четыре радиоактивных семейства. Дело в том, что, как следует из этого правила, при радиоактивном распаде массовое число может изменяться только на четыре, поскольку процессом, вызывающим изменение массы, является лишь  $\alpha$ -распад. Как было отмечено в гл. 2, все атомы в зависимости от входящих в состав ядра нуклонов можно подразделить на четыре типа:  $4q$ ,  $4q + 1$ ,  $4q + 2$ ,  $4q + 3$ . Естественно, что все продукты распада какого-либо радиоактивного изотопа могут относиться только к тому типу атомов, что и родоначальник этого ряда. Соответственно этому различают четыре радиоактивных семейства:  $4n$ ,  $4n + 1$ ,  $4n + 2$ ,  $4n + 3$ .

Три родоначальника этих семейств были обнаружены еще в первые годы изучения радиоактивности. Родоначальником семейства  $4n$  является  $\text{Th}^{232}$ . Ряд  $4n + 2$  начинается с  $\text{U}^{238}$ , а ряд  $4n + 3$  — с  $\text{U}^{235}$ . На рис. 15 в качестве примера приведена схема распада родоначальника семейства  $4n + 2$   $\text{U}^{238}$ .

Обращает на себя внимание то обстоятельство, что среди перечисленных радиоактивных семейств не значится семейство  $4n + 1$ . Однако наличие широко распространенного изотопа  $\text{Bi}^{209}$  (тип ядра  $4q + 1$ ) заставляет предполагать,

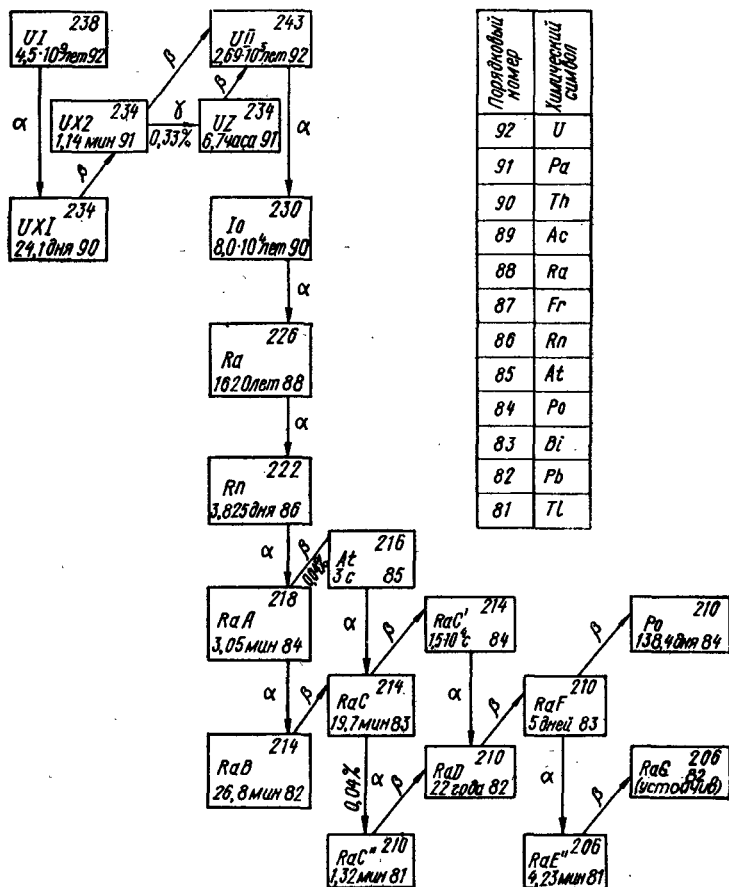


Рис. 15. Радиоактивное семейство  $4n + 2$  ( $\text{U}^{238}$ ).

что в отдаленные геологические эпохи представители семейства  $4n + 1$  существовали на нашей планете. Действительно, после того, как был синтезирован заурановый элемент нептуний ( $Z = 93$ ) и были изучены его изотопы, стало очевидным, что  $\text{Np}^{237}$  должен считаться родоначальником се-

мейства  $4n + 1$ . Отсутствие же в природе членов этого семейства, за исключением  $\text{Bi}^{209}$ , связано с тем, что и  $\text{Np}^{237}$ , и продукты его радиоактивного распада ( $\text{Pa}^{233}$ ,  $\text{U}^{233}$ ,  $\text{Th}^{229}$ ,  $\text{Ra}^{225}$ ,  $\text{Ac}^{225}$ ,  $\text{Fr}^{221}$ ,  $\text{At}^{217}$ ) имеют слишком малые по сравнению со временем существования нашей планеты периоды полураспада.

В гл. 3 приводилось правило Гайгера — Нэттола. На рис. 16 приводятся зависимости  $\lg \lambda - \lg I$ , иллюстрирующие применимость этого правила к каждому из радиоактивных семейств. Как видно из рисунка, все прямые параллельны (т. е. множитель  $A$  в уравнении (3.6) действительно универсален), однако каждому из семейств отвечает отдельная прямая (что соответствует своей величине  $B$  для каждого из семейств). Пользуясь правилом Гайгера — Нэттола, можно лишь по

энергетическим характеристикам  $\alpha$ -распада отнести исследуемый радиоактивный изотоп к определенному семейству.

Содержание радиоактивных элементов, замыкающих ряд естественных элементов в периодической системе, в земной коре очень мало. Массовое содержание наиболее распространенных из них тория и урана составляют соответственно  $1,3 \times 10^{-3}$  и  $2,6 \cdot 10^{-4}\%$ . Содержание остальных радиоэлементов, относящихся к этой группе, на шесть — десять порядков ниже. Такое малое содержание тяжелых радиоактивных элементов в земной коре представляется естественным, если учесть их сравнительно большую скорость распада.

Несмотря на крайне малый по сравнению с массой Земли вес, радиоактивные элементы, замыкающие периодическую систему, и, в первую очередь, торий и уран, играют громадную роль в тепловом балансе нашей планеты. Расчеты показывают, что большая часть тепла, идущего из глубин нашей планеты к поверхности, обусловлена радиоактивным распадом урана и тория. Расчет количества тепла, выделяющегося при радиоактивном распаде элементов, позволяет сделать интересные выводы о происхождении планетной системы и о

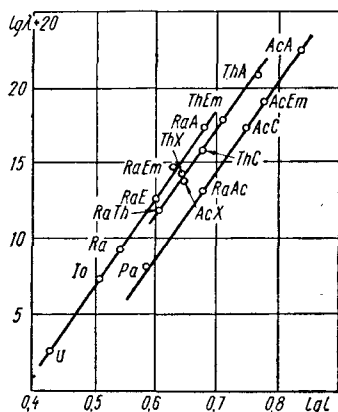


Рис. 16. Иллюстрация правила Гайгера — Нэттола.

возрасте Земли: количество тепла, выделявшееся тяжелыми радиоактивными элементами и  $K^{40}$  (рассчитать тепловой эффект радиоактивного распада в каждый определенный момент истории Земли, как очевидно, нетрудно, зная настоящее количество этих элементов, их периоды полураспада и количество тепла, выделяющееся при распаде одного атома), пять миллиардов лет назад было таким, что вещество нашей планеты должно было находиться в виде раскаленного газа. Эта величина, как будет показано ниже, находится в согласии с оценками возраста Земли, полученными другими методами.

**Радиометрическое определение абсолютного возраста горных пород и археологических материалов.** Строгое постоянство скорости радиоактивного распада и полная независимость его от каких-либо внешних факторов делают радиоактивные элементы очень удобным «календарем», пригодным для очень многих наук.

Выше уже было отмечено, что, исключая последнее десятилетие, количество радиоуглерода  $C^{14}$  на нашей планете было постоянным. Постоянным было также распределение  $C^{14}$  в телах животных и растительных организмов. Дело в том, что  $C^{14}$ , образующийся в атмосфере в виде  $CO_2$ , ассимилируется растениями, а оттуда поступает в тела животных. Обмен живых организмов с окружающей средой, естественно, прекращается со смертью организма. Вот почему после гибели растительного или животного организма количество  $C^{14}$ , находившееся в его теле, начинает постепенно убывать. Определяя концентрацию  $C^{14}$  и зная его период полураспада, можно определить время, прошедшее с момента гибели организма. Нетрудно представить, что этот метод, разработанный американским исследователем Либби, вызвал большой интерес прежде всего археологов. Так был определен достоверный возраст образцов дерева, найденного в египетских пирамидах, в ряде археологических раскопок в Средней Азии и в других местах. Был установлен возраст останков мамонта, найденного на Таймыре. В ряде случаев углеродные «часы» позволили археологам и палеонтологам сделать ценные заключения о возрасте исследовавшихся ими объектов. Правда, определение возраста образцов с помощью  $C^{14}$  экспериментально является весьма нелегкой задачей. Равновесное количество  $C^{14}$ , приходящееся на 1 г  $C^{12}$ , соответствует примерно 16 распадам в минуту (эти расчеты относятся к равновесным значениям, существовавшим до

начала испытания термоядерного оружия). Вот почему установки для измерения радиоактивности природного  $\text{C}^{14}$  должны быть исключительно точными. А точность и чувствительность определений в этом случае может быть обеспечена только за счет уменьшения так называемого радиоактивного фона.

Радиоуглеродный метод позволяет «заглядывать» в глубь веков не беспредельно далеко: каждые пять с половиной тысяч лет количество  $\text{C}^{14}$  в изолированной системе уменьшается вдвое, и поэтому радиоактивность образцов, имеющих возраст свыше 25 тыс. лет, уже крайне незначительна.

Радиометрическая датировка может быть в ряде случаев проведена и по другим радиоактивным изотопам. Изучение продуктов радиоактивного распада является в настоящее время самым достоверным способом определения абсолютного возраста горных пород и минералов. Свинец, встречающийся в природе, может иметь разное происхождение. Конечным продуктом распада  $\text{U}^{238}$  является  $\text{Pb}^{206}$ . Цепочка распада  $\text{U}^{235}$  приводит к стабильному изотопу  $\text{Pb}^{207}$ ;  $\text{Th}^{232}$  образует изотоп свинца  $\text{Pb}^{208}$ . Очевидно, что с течением времени содержание урана или тория в данной породе уменьшается и соответственно возрастает содержание свинца. Определяя величины соотношений  $\text{U}^{238} : \text{Pb}^{206}$ ,  $\text{U}^{235} : \text{Pb}^{207}$  или  $\text{Th}^{232} : \text{Pb}^{208}$ , можно оценить возраст породы, содержащей уран.

Нетрудно вывести и количественное соотношение для такого расчета. Пусть начальное содержание урана-238 будет равно  $N_0$ . Через определенное время  $\tau$  количество урана будет составлять  $N_\tau$ . Величины  $N_\tau$  и  $N_0$  связаны соотношением (3,4). Количество урана, которое распалось за время  $\tau$ , равно  $N_0 - N_\tau = N_0 - N_0 e^{-\lambda\tau} = N_0 (1 - e^{-\lambda\tau})$ ; количество образовавшегося свинца-206 составляет  $N_{\text{Pb}}^{206} = N_\tau (e^{\lambda\tau} - 1)$ . Отсюда атомное отношение  $\frac{\text{Pb}^{206}}{\text{U}^{238}}$  в исследуемом образце связано с его возрастом  $\tau$  уравнением  $\frac{\text{Pb}^{206}}{\text{U}^{238}} = e^{\lambda\tau} - 1$ . Если определение отношения свинец/уран проводится не масс-спектроскопическим (см. гл. 6), а химическим методом, то надо учесть, что уран состоит из двух изотопов  $\text{U}^{233}$  и  $\text{U}^{235}$ , последний из которых дает при распаде  $\text{Pb}^{207}$ ; кроме того, необходимо учесть уменьшение количества урана при распаде, изменение изотопного соотношения  $\text{U}^{233} : \text{U}^{235}$ , а также возможность происхождения свинца

из других объектов. На рис. 17 приводятся отношения  $Pb^{206}/U^{238}$  и  $Pb^{208}/Th^{232}$  как функции возраста минералов (из рисунка видно, что геохронологические определения по первому из отношений более точны, чем по второму, так как угол наклона прямой  $Pb^{206}/U^{238}$  больше, чем в случае  $Pb^{208}/U^{232}$ ).

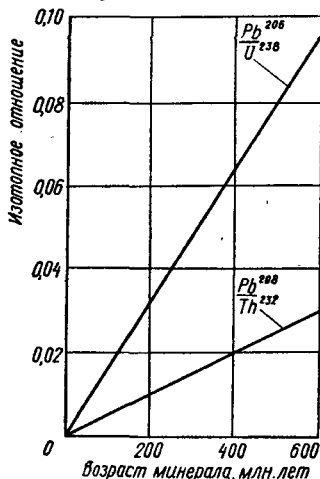


Рис. 17. Зависимость изотопных отношений от возраста минералов.

Поскольку одним из продуктов распада тяжелых радиоактивных элементов является гелий, геохронологические определения могут быть произведены и по отношению  $He/U$  либо  $He/Th$ . Разумеется, при таких определениях исследователь должен располагать доказательствами того, что радиогенный гелий не улетучился из образца.

Помимо перечисленных методов, для целей геохронологии подходит ряд других радиоактивных изотопов, перечисленных в табл. 10. Так, были проведены определения возраста горных пород и минералов по следующим отношениям продуктов распада к различным изотопам:

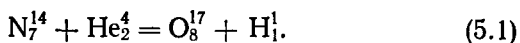
$Ag^{40}/K^{40}$ ,  $Ca^{40}/K^{40}$ ,  $Sr^{87}/Rb^{87}$ ,  $Os^{187}/Re^{187}$ .

Радиометрические методы определения возраста широко применены для изучения множества горных пород и минералов нашей планеты, а также при исследовании пород Луны и метеоритов. Эти исследования показали, что Земля, Луна, а также вещество метеоритов имеют один и тот же возраст — примерно  $5 \cdot 10^9$  лет, что совпадает с другими чисто астрономическими и астрофизическими методами оценки времени возникновения Солнечной системы.

## Глава 5. ИСКУССТВЕННЫЕ РАДИОАКТИВНЫЕ ИЗОТОПЫ

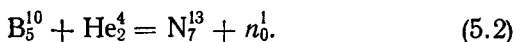
В 1919 г., исследуя в камере Вильсона прохождение  $\alpha$ -частиц через различные газы, Резерфорд обнаружил при облучении азота  $\alpha$ -частицами полония образование водорода. Возникновение водорода могло быть единственно результа-

том процесса



Так был осуществлен первый искусственно вызванный ядерный процесс.

Однако получающиеся при реакции (5.1) изотопы не являются радиоактивными. Поэтому открытие Резерфордом возможности искусственных превращений атомных ядер следует считать предтечей открытия искусственной радиоактивности. Разработка первых способов получения искусственных радиоактивных изотопов связана с именами Ирэн и Фредерика Жолио-Кюри. В 1934 г. эти исследователи обнаружили, что при бомбардировке  $\alpha$ -частицами бора, алюминия и магния возникают какие-то ядра, которые обладают  $\beta$ -активностью. Тщательное исследование этого явления показало, что при столкновении  $\alpha$ -частиц с ядрами атомов обстреливаемых элементов происходит ядерная реакция, как, например,



Образующееся ядро  $\text{N}^{13}$  неустойчиво и, испуская  $\beta$ -частицу, превращается в стабильный изотоп  $\text{C}^{13}$ .

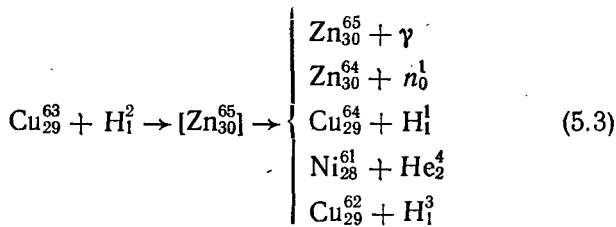
В последующие годы было разработано множество методов получения искусственных радиоактивных изотопов; число последних, как выяснилось, значительно превышает число естественных радиоактивных изотопов, из которых, к тому же, сравнительно немногие обладают достаточно выраженными радиоактивными свойствами. Именно это обстоятельство обусловило широкое проникновение радиоактивных методов в современную науку и технику.

**Ядерные реакции. Общие положения.** Ядерной реакцией называется процесс взаимодействия с ядрами химических элементов заряженных частиц (протонов, дейтеронов, ядер более тяжелых атомов и т. п.), нейтронов и  $\gamma$ -квантов, приводящий к изменению порядкового номера или массового числа (или того и другого одновременно).

Ядерные реакции идут обычно в две стадии. Первая стадия заключается в поглощении ядром обстреливающей частицы. При этом образуется промежуточное ядро, обладающее избытком энергии. Вторая стадия сопровождается распадом промежуточного ядра с образованием продуктов реакции. В том случае, если продукты реакции также обладают избытком энергии, образуются радиоактивные изотопы.

Ядро, обладающее избытком энергии, может освобождаться от нее, испуская, например, электрон. В этом случае образуется  $\beta$ -радиоактивный изотоп. Энергия может высвободиться в виде  $\gamma$ -кванта — это соответствует образованию  $\gamma$ -радиоактивного элемента.

Часто наблюдается распад образовавшихся возбужденных ядер по нескольким схемам — так называемая радиоактивная вилка. Так, при взаимодействии ядра атома изотопа меди  $\text{Cu}^{63}$  с дейтерием (ядром атома дейтерия) образуется промежуточное ядро изотопа цинка, которое может распадаться по нескольким схемам:

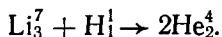


Из числа продуктов ядерной реакции (5.3)  $\text{Zn}^{65}$ ,  $\text{Cu}^{64}$  и  $\text{Cu}^{62}$  являются радиоактивными изотопами, которые, распадаясь, превращаются в стабильные изотопы галлия и цинка.

Важнейшей характеристикой ядерных процессов считаются энергетические изменения, происходящие в результате реакции. Эти изменения выражаются изменением массы продуктов реакции по сравнению с массой исходных компонентов. В соответствии с этим ядерные реакции делятся на экзoэнергетические и эндoэнергетические. Если в результате реакции произошло уменьшение массы покоя продуктов реакции по сравнению с массой покоя исходных компонентов, то реакция является экзoэнергетической. В противном случае реакция относится к эндoэнергетическим.

В качестве примера подсчета баланса масс рассмотрим реакцию взаимодействия азота с  $\alpha$ -частицами (5.1). Масса азота в атомных единицах равна 14,00751; масса гелия в этих же единицах составляет 4,00387; сумма масс исходных компонентов реакции составляет, следовательно, 18,01138. Сумма масс  $\text{O}^{17}$  и  $\text{H}^1$  будет равна  $17,00453 + 1,00814 = 18,01267$ . Таким образом, в результате реакции масса покоя увеличилась на 0,00129 массовой единицы, и, следо-

вательно, реакция Резерфорда относится к классу эндонергетических. Примером экзоэнергетической реакции может служить синтез гелия при взаимодействии лития с протонами:



Сумма атомных масс компонентов реакции равна  $7,0182 + 1,0081 = 8,0263$ ; сумма масс продуктов реакции равна  $4,0039 \times 2 = 8,0078$ . Разность составляет 0,0185.

Не всякое взаимодействие частицы с ядром вызывает ядерную реакцию. При бомбардировке ядра частицей может возникать эффект упругого рассеяния, при котором частица, столкнувшись с ядром, не внедряется в него, а лишь изменяет свою энергию. Естественно, столкновения, приводящие к ядерным реакциям, называются неупругими.

Ядерные процессы так же, как и химические, характеризуются выходом продуктов реакции. В данном случае под выходом подразумевается отношение количества образовавшихся в результате реакции новых ядер к общему числу частиц, являющихся «снарядами». Как правило, выход ядерных реакций весьма мал. Только небольшая часть частиц, направленных на мишень, вступает во взаимодействие с ядром. Малый выход ядерных реакций объясняется, прежде всего, чрезвычайно малым размером ядра по сравнению с размерами атома (отношение сечения площади ядра к сечению площади атома имеет порядок  $10^{-9}$ ). Кроме того, большое влияние на выход реакции оказывает электростатическое отталкивание, которое испытывает заряженная частица со стороны одноименно заряженного ядра.

Вероятность  $\lambda$  протекания ядерной реакции в мишени данного элемента за единицу времени пропорциональна потоку  $\Phi$  бомбардирующих частиц:

$$\lambda = \sigma \Phi. \quad (5.4)$$

Коэффициент пропорциональности  $\sigma$  при условии, что поток относят к числу частиц, проходящих за 1 с через поперечную потоку площадку в  $1 \text{ см}^2$ , имеет размерность площади ( $\text{см}^2$ ) и называется эффективным поперечным сечением ядерной реакции. Эффективное поперечное сечение измеряют в б а р н а х (1 барн соответствует  $10^{-24} \text{ см}^2$ ). Геометрическое сечение ядра, вычисленное по формуле  $S = \pi r^2$ , не совпадает с эффективным сечением ядерной реакции. Более того, разные ядерные реакции, осуществляемые с

данным ядром, характеризуются разными значениями эффективных сечений.

Геометрическое сечение атомных ядер имеет порядок  $10^{-24}$  см<sup>2</sup>. Эффективные поперечные сечения, как правило, составляют сотые или десятые доли барна. Это соответствует незначительной доле возникших новых ядер по отношению к потоку бомбардирующих частиц. Однако известны случаи, когда эффективное поперечное сечение может быть больше единицы, достигая для некоторых процессов тысяч или даже сотен тысяч барн. Это наблюдается в процессах, при которых бомбардирующая частица (чаще всего это бывает нейтрон) захватывается ядром даже в том случае, если нет непосредственного столкновения, а частица пролетает на некотором расстоянии от ядра.

Для протекания ядерного процесса необходимо, чтобы бомбардирующая частица обладала энергией, достаточной для преодоления отталкивающего действия ядра. Поэтому, если энергия бомбардирующих частиц меньше этой величины, то эффективное поперечное сечение реакции будет равно, естественно, нулю. Начиная с определенной величины энергии  $E_1$ , называемой пороговой, в мишени будут возникать новые ядра, количество которых быстро возрастает с увеличением энергии бомбардирующих частиц. После того, как энергия частиц достигает определенного значения  $E_{\text{оптим}}$ , дальнейшее увеличение ее мало сказывается на выходе реакции.

Несложные расчеты, основанные на законах радиоактивного распада, показывают, что абсолютная радиоактивность вещества  $I$  (выражающаяся в произвольных единицах, например, в скорости счета радиоактивного распада), возникающая в результате облучения образца-мишени, содержащей  $N$  ядер в 1 см<sup>3</sup> и имеющей толщину  $l$  см, потоком бомбардирующих частиц  $\Phi$  в течение времени  $\tau$ , описывается выражением

$$I = \sigma \Phi N l (1 - e^{-\lambda \tau}). \quad (5.5)$$

Подсчитать активность образца  $I_\tau$  вследствие распада образовавшихся радиоактивных ядер за время  $\tau_1$ , прошедшее с момента прекращения облучения, можно по уравнению

$$I_{\tau_1} = \sigma \Phi N l (1 - e^{-\lambda \tau}) e^{-\lambda \tau_1}. \quad (5.5a)$$

Развернутый метод изображения уравнений ядерных процессов применяется редко. Чаще всего можно встретить сокращенное написание уравнения ядерной реакции. Символ обстреливаемого элемента (мишени) с указанием массового числа изотопа помещается перед скобкой. В скобках пишут сначала символ «снаряда», которым производится обстрел, а затем, после запятой,— символ частицы, высвобождающейся в результате реакции; после скобок помещают символ продукта реакции. Так, реакция (5.1) при сокращенном написании будет выглядеть:  $N^{14}(\alpha, p)O^{17}$ . Реакция (5.2) —  $B^{10}(\alpha, n)N^{13}$ , одна из реакций (5.3) —  $Cu^{63} \times (H^2, \gamma)Zn^{65}$  и т. п. Сокращенный способ изображения ядерных процессов не менее нагляден, чем развернутый, и не уступает ему в объеме информации.

**Источники заряженных частиц и нейтронов.** Долгое время после того, как была осуществлена первая ядерная реакция, единственным источником частиц, с помощью которых можно было производить обстрел атомного ядра, являлись естественные  $\alpha$ -радиоактивные элементы. Вот почему все ядерные реакции, осуществленные до 1932 г., относились исключительно к типу  $(\alpha, p)$ . Лишь в 1932 г. началась интенсивная разработка установок, в которых можно было бы ускорять заряженные частицы до пороговых энергий.

В этой книге мы не будем останавливаться на принципах работы и конструкции многочисленных типов ускорителей, разработанных до настоящего времени. Получение радиоактивных изотопов является скорее областью физики, чем химии. Химической в этой проблеме является проблема выделения и концентрирования изотопов из облученных мишеней, которой будет посвящен один из последующих разделов этой главы.

Ряд ускорителей основан на умножении напряжения с помощью нескольких выпрямителей и конденсаторов, включенных последовательно.

В циклотронах положительные ионы, испускаемые каким-либо источником, ускоряются резонансно с изменяющимся магнитным полем. В циклотронах можно получать частицы с энергией до 40 МэВ ( $\alpha$ -частицы). Частицы с более высокой энергией не могут быть получены на циклотронах из-за значительного увеличения массы движения ускоряемой частицы, тогда как условие постоянства массы является одним из принципов конструирования циклотронов.

Для получения частиц с большей энергией используют фазотроны — ускорители, в которых постоянное магнитное поле сочетается с электрическим полем переменной частоты. Это позволяет в процессе ускорения синхронно увеличивать период ускоряющего поля. На фазотронах можно получать частицы с энергией до нескольких сотен мегаэлектронвольт.

В бетатронах ускоряются электроны с помощью вихревого электрического поля. Для обеспечения устойчивости движения электронов в бетатронах применяют магнитную фокусировку частиц. Энергия электронов, ускоряемых в бетатронах, может достигать нескольких сотен мегаэлектронвольт.

Источником  $\gamma$ -квантов, с помощью которых можно вызывать ядерные превращения, являются различные ядерные реакции, сопровождающиеся  $\gamma$ -излучением большой энергии. Особенно важно, чтобы генерируемые для возбуждения ядерных процессов  $\gamma$ -лучи были моноэнергетическими. Хорошим примером такого рода реакций являются реакции с легкими металлами:  $\text{Li}^7(p, \gamma) \text{Be}^8$  или  $\text{B}^{11}(p, \gamma) \text{C}^{12}$ .

Более подробные сведения о работе ускорителей читатель найдет в специальной литературе.

Ввиду особого значения, которое имеют в ядерной физике нейтроны, следует сказать несколько слов о генераторах этих незаряженных частиц.

Одним из наиболее распространенных источников нейтронов, сыгравшим большую роль в разработке методов получения искусственных радиоактивных изотопов, являются сплавы  $\alpha$ -радиоактивных элементов с каким-либо легким металлом (обычно бериллием). Возникающая при этом реакция типа  $(\alpha, n)$  дает нейтроны с энергией 11—13 МэВ.

Источником нейтронов может являться также ядерная реакция типа  $(\gamma, n)$ . Для этого обычно осуществляется комбинация  $\text{Sb}^{124} - \text{Be}$ ,  $\text{Na}^{24} - \text{Be}$  или  $\text{La}^{140} - \text{Be}$ .

Удобным источником нейтронов могут служить так называемые тритиевомолибденовые лампы, действие которых основано на выбросе нейтронов при соударении ионов трития с молибденовым электродом.

Источники нейтронов, основанные на радиации естественных или искусственных радиоактивных изотопов, обычно дают малые потоки нейтронов и, как правило, с небольшой энергией. Ускорители дают возможность реализовать более мощные излучатели нейтронов. Для получения ней-

тронов с помощью ускорителей обычно облучают мишени из легких металлов (литий, бериллий) дейтеронами.

Все указанные выше методы получения заряженных частиц и нейтронов не обеспечивают такие потоки, которые были бы достаточны для синтеза сколь-нибудь значительного (в массовом выражении) количества искусственных радиоактивных изотопов. Эта возможность была реализована лишь после того, как были сконструированы ядерные реакторы (см. ниже).

**Классификация ядерных реакций.** Ядерная реакция может сопровождаться увеличением или уменьшением массового числа ядра по сравнению с исходным; в ряде случаев, например, при реакциях типа  $(p, n)$ ,  $(e, \gamma)$  и им подобных массовое число ядра остается неизменным.

Ядерные реакции могут подразделяться также на реакции расщепления и реакции деления. К первым относятся реакции, которые сопровождаются незначительным изменением массы продуктов реакции по сравнению с массой исходных компонентов реакции. В результате же реакций деления наступает распад ядра на два осколка, разумеется, при этом происходит значительное изменение массовых чисел ядра. Реакции деления в зависимости от величины массовых чисел осколков классифицируются на симметрические и асимметрические. При симметричном делении образуются осколки с примерно равными массовыми числами; при асимметричном — массовые числа осколков значительно разнятся.

Можно классифицировать реакции по величине энергии бомбардирующих частиц. В соответствии с этим различают ядерные реакции, протекающие под действием частиц или  $\gamma$ -квантов невысокой энергии (до 50 МэВ), и ядерные реакции, обусловленные бомбардировкой частицами высоких энергий (свыше 50 МэВ). При облучении мишеней частицами высоких энергий наблюдаются так называемые процессы скалывания, заключающиеся в том, что при облучении выделяется большое число разнообразных частиц (нейтроны, протоны, дейтроны и т. п.). Это приводит к образованию новых ядер с самыми различными порядковыми номерами.

К реакциям с высокими энергиями относятся реакции ядер. Эти реакции осуществляются путем бомбардировки мишени ускоренными многозарядными ядрами (бериллия, углерода, неона и др.). Реакции ядер оказались весьма удобными для синтеза заурановых элементов.

При высоких энергиях происходят также реакции деления, сопровождающиеся вылетом нейтронов. Вследствие этого образуются изотопы самых разнообразных химических элементов.

Ядерные реакции можно классифицировать по частицам, вызывающим реакцию. Различают следующие типы реакций.

**Реакции протонов.** В ряде случаев (большей частью при облучении легких элементов) захват протона ведет к возбуждению ядра; от избыточной энергии ядро освобождается, испуская  $\gamma$ -квант. При этом образуется чаще всего стабильный изотоп элемента с порядковым номером и массовым числом, на единицу большим по сравнению с исходным. Этот тип реакций обозначается  $(p, \gamma)$ ; примерами реакций  $(p, \gamma)$  могут служить  $\text{Li}^7 (p, \gamma) \text{Be}^8$ ,  $\text{N}^{14} (p, \gamma) \text{O}^{15}$ ,  $\text{F}^{19} (p, \gamma) \text{Ne}^{20}$ ,  $\text{Al}^{27} (p, \gamma) \text{Si}^{28}$ ,  $\text{Cr}^{50} (p, \gamma) \text{Mn}^{51}$ . Первая из названных реакций может быть использована для получения  $\gamma$ -излучения высокой энергии (17 МэВ).

Известны реакции протонов, при которых выделяются дейтроны, т. е. реакции  $(p, d)$ , например  $\text{Be}^9 (p, d) \text{Be}^8$ , и даже  $\alpha$ -частицы, т. е.  $(p, \alpha)$ , например  $\text{N}^{14} (p, \alpha) \text{C}^{11}$ .

Реакции протонов, ведущие к выделению нейтронов  $(p, n)$ , идут с участием частиц с энергией выше 2 МэВ. Новые ядра, образующиеся в результате такой реакции, являются обычно радиоактивными, так как синтезированное ядро обладает избыточным положительным зарядом и поэтому стабилизируется, испуская позитрон или претерпевая  $K$ -захват. В качестве примеров этих реакций можно привести следующие:  $\text{Li}^7 (p, n) \text{Be}^7$ ;  $\text{B}^{11} (p, n) \text{C}^{11}$ ;  $\text{O}^{18} (p, n) \text{F}^{18}$ ;  $\text{F}^{19} (p, n) \text{Ne}^{19}$ ;  $\text{Na}^{23} (p, n) \text{Mg}^{23}$ . В некоторых случаях реакции  $(p, n)$  могут служить источниками нейтронов.

Если протоны обладают достаточно высокой энергией, то могут протекать реакции, при которых выделяется несколько нейтронов или вместе с нейтроном выделяются и протоны, обладающие энергией, меньшей по сравнению с исходными, как, например,  $\text{Sr}^{88} (p, 3n) \text{Y}^{86}$ ,  $\text{I}^{127} (p, 5n) \text{Xe}^{123}$ ,  $\text{Cs}^{133} (p, 6n) \text{Ba}^{128}$ ,  $\text{Cu}^{65} (p, pn) \text{Cu}^{64}$ .

В некоторых случаях реакции с участием протонов ведут к скалыванию, при котором происходит значительное изменение порядкового номера и массового числа нового ядра по сравнению с исходным:  $\text{Cu}^{63} (p, 2p6n\alpha) \text{Fe}^{52}$ ,  $\text{Cu}^{63} (p, pn6\alpha) \text{Cl}^{38}$ .

**Реакции дейтронов.** Образование боль-

шого числа искусственных радиоактивных изотопов, получаемых в ускорителях, основано на применении в качестве бомбардирующих частиц дейтеронов. Это объясняется тем, что две составляющие дейтерон частицы — протон и нейтрон — относительно слабо связаны. При подходе дейтерона к ядру нейтрон захватывается, а протон освобождается:  $\text{Li}^7(d, p) \text{Li}^8$ ,  $\text{Na}^{23}(d, p) \text{Na}^{24}$ ,  $\text{Cd}^{114}(d, p) \text{Cd}^{115}$ ,  $\text{Bi}^{209}(d, p) \text{Bi}^{210}$ .

Важными в практическом отношении реакциями являются реакции  $(d, T)$ , ведущие к образованию сверхтяжелого радиоактивного изотопа водорода трития:  $\text{Li}^7(d, T) \text{Li}^6$ ,  $\text{Ag}^{107}(d, T) \text{Ag}^{106}$ ,  $\text{Sn}^{124}(d, T) \text{Sn}^{123}$ .

Реакции  $(d, n)$  и  $(d, 2n)$  приводят к появлению в ядре продукта реакции избыточного протона. Поэтому в результате этих реакций образуются позитронно-активные ядра либо ядра, склонные к  $K$ -захвату:  $\text{Fe}^{54}(d, n) \text{Co}^{55}$ . Так же, как и в случае протонов, реакции с дейтеронами высоких энергий могут приводить к скалыванию:  $\text{As}^{75}(d, 7n) \text{Se}^{70}$ ,  $\text{Cs}^{133}(d, 8n) \text{Ba}^{127}$ .

**Р е а к ц и и  $\alpha$  - ч а с т и ц.** Энергия, которая требуется для внедрения в ядро обстреливаемого элемента двухзарядной  $\alpha$ -частицы, гораздо выше, чем в случае однозарядных протонов или дейтерона. В ряде случаев энергия, с которой  $\alpha$ -частицы вылетают из ядер естественных радиоактивных элементов, достаточна для возбуждения ядерной реакции.

Реакции типа  $(\alpha, n)$  и  $(\alpha, 2n)$ , например, реакция  $\text{Be}^9(\alpha, n) \text{C}^{12}$ , как уже отмечалось, являются удобными лабораторными источниками нейтронов. Первая искусственно вызванная ядерная реакция (5.1) была осуществлена именно на естественных  $\alpha$ -частицах.

**Р е а к ц и и т я ж е л ы х и о н о в.** Развитие техники конструирования ускорителей позволило проводить ядерные реакции, заключающиеся в бомбардировке мишеней ионами элементов, значительно более тяжелых по сравнению с протоном, дейтеронном или  $\alpha$ -частицей, как, например,  $(\text{C}^{12})^{6+}$ ,  $(\text{N}^{14})^{6+}$ ,  $(\text{O}^{16})^{6+}$ ,  $(\text{Be}^9)^{4+}$ ,  $(\text{Ne}^{20})^{9+}$ .

Ядерные реакции, вызванные бомбардировкой тяжелыми ионами, можно разделить на два класса. К первому относятся реакции, при которых происходит простое перераспределение нуклонов между снарядом и мишенью. Примерами таких реакций могут служить:  $\text{N}^{14}(\text{N}^{14}, \text{N}^{13}) \text{N}^{15}$ ,  $\text{N}^{14}(\text{B}^{10}, \text{B}^{11}) \text{N}^{13}$ . Реакции второго типа характеризуются

тем, что тяжелая частица испускает несколько нуклонов или других частиц:  $\text{Al}^{27} (\text{N}^{14}, 2p2\alpha)$   $\text{Si}^{31}$  или  $\text{Al}^{27} (\text{N}^{14}, p2n)$   $\text{K}^{38}$ .

Бомбардировка тяжелыми ионами является одним из наиболее действенных методов синтеза элементов с высокими порядковыми числами (см. ниже).

Ядерные реакции, вызываемые электронами и электромагнитным излучением. Ядерные реакции, вызываемые электронами, редки и относятся к типу  $(e, en)$ . Эти реакции осуществлены, например, с ядрами  $\text{Cu}^{63}$ ,  $\text{Zn}^{64}$ ,  $\text{Ag}^{109}$ ,  $\text{Ta}^{181}$ .

При облучении элементов  $\gamma$ -лучами высокой энергии можно в ряде случаев вызывать ядерные превращения (называемые также фотоядерными реакциями). Разнообразие типов ядерных реакций с участием  $\gamma$ -излучения весьма велико. Примерами таких реакций могут служить:  $\text{O}^{16} (\gamma, \alpha) \text{C}^{12}$ ,  $\text{N}^{14} (\gamma, 2\alpha) \text{Li}^6$ ,  $\text{S}^{32} (\gamma, d) \text{P}^{30}$ ,  $\text{O}^{16} (\gamma, t) \text{N}^{13}$ ,  $\text{F}^{19} (\gamma, 2n) \text{F}^{17}$ ,  $\text{Al}^{27} (\gamma, 2n) \text{Na}^{25}$ ,  $\text{N}^{14} (\gamma, p2n) \text{C}^{11}$ .

Осуществлен ряд фотоядерных реакций с помощью рентгеновских лучей.

Реакции, возбуждаемые  $\gamma$ -квантами, приводят к образованию изомеров ядер (см. гл. I). В настоящее время обнаружено более двухсот пар изомеров, полученных при реакции с  $\gamma$ -частицами.

Реакции нейтронов. Для подхода к ядру нейтрону не приходится преодолевать сил электростатического отталкивания. Поэтому реакции нейтронов характеризуются большими значениями эффективных сечений (достигающими в некоторых случаях нескольких тысяч барн).

Наиболее распространенным типом реакций нейтронов являются реакции  $(n, \gamma)$ . Подавляющее большинство искусственных  $\gamma$ -активных изотопов получается с помощью именно этого процесса, примером которого могут служить реакции:  $\text{P}^{31} (n, \gamma) \text{P}^{32}$ ,  $\text{Cl}^{37} (n, \gamma) \text{Cl}^{38}$ ,  $\text{Co}^{59} (n, \gamma) \text{Co}^{60}$ .

Реакции нейтронов, сопровождающиеся вылетом заряженных частиц, например  $(n, p)$  или  $(n, \alpha)$ , протекают с нейтронами высокой энергии — порядка нескольких мегаэлектронвольт. Это объясняется тем, что вылетающая заряженная частица должна преодолеть значительный потенциальный барьер ядра. Энергия, необходимая для преодоления этого барьера, может быть доставлена только бомбардирующим нейтроном. Вот почему реакции нейтронов, сопровождаемые вылетом заряженной частицы, имеют гораздо мень-

шие величины эффективных сечений, чем реакции  $(n, \gamma)$ . Ядро, захватившее нейтрон, чаще всего стабилизируется превращением этого нейтрона в протон, следствием чего является образование искусственных  $\beta$ -активных изотопов. К реакциям  $(n, p)$  относятся:  $N^{14}(n, p)C^{14}$ ,  $Cl^{35}(n, p)S^{35}$ ,  $S^{32}(n, p)P^{32}$ .

Эффективное сечение реакций, осуществляемых медленными нейтронами, обратно пропорционально скорости нейтронов, или (поскольку скорость пропорциональна  $\sqrt{E}$ )

корню квадратному из энергии нейтрона. Однако часто наблюдается резкое возрастание эффективного сечения с повышением энергии нейтронов. Это явление, пример которого для кадмия графически изображен на рис. 18, носит название нейтронного резонанса, или резонансного поглощения нейтронов, и основано на том, что образующееся при поглощении нейтрона данной энергии промежуточное ядро находится на одном из возможных для него квантовых уровней и, следовательно, вероятность образования такого ядра резко возрастает.

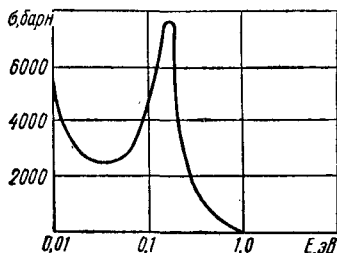


Рис. 18. Нейтронный резонанс в кадмии.

**Термоядерные реакции.** Термоядерными реакциями называются процессы, при которых происходит слияние ядер. Расчет показывает, что эти реакции в большей или меньшей степени являются экзоэнергетическими. Так, например, реакция  $2H = D$  сопровождается энергетическим эффектом 1,44 МэВ, для реакции  $2D = He^4$  этот эффект равен 28,83 МэВ и т. п.

Термоядерные реакции требуют весьма высоких температур, причем энергия, выделяющаяся при этих реакциях, может служить источником, поддерживающим температуру начавшейся реакции. Искусственное осуществление термоядерных реакций (о термоядерных реакциях в природе см. гл. 4 в разделе, посвященном развитию и превращению элементов во Вселенной) теоретически возможно лишь для легких ядер, поскольку реакции с тяжелыми ядрами требуют настолько высоких температур, достижение которых в искусственных условиях вряд ли возможно в обозримом будущем.

**Реакции деления ядер тяжелых элементов.** Все рассмотренные выше ядерные реакции сводились к образованию ядра, выбрасывающего частицу, масса которой обычно гораздо меньше массы этого ядра. Однако существует большой класс ядерных реакций, при которых прореагировавшее с частицей (чаще всего с нейтроном) ядро распадается на два

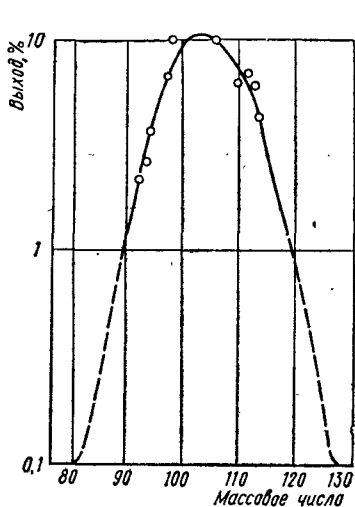


Рис. 19. Выход продуктов деления висмута при облучении его дейтеронами.

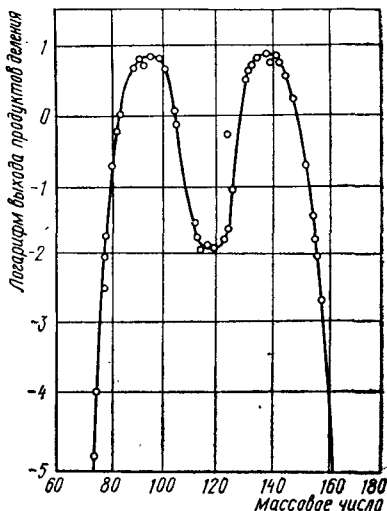


Рис. 20. Кривая выхода продуктов деления  $U^{235}$  при облучении его медленными нейтронами.

осколка соизмеримой массы. Эти реакции носят название реакций деления.

Реакции деления свойственны лишь самым тяжелым элементам, так как для осуществления возможности деления ядра необходимо, чтобы отношение  $Z^2/A$  этого ядра было не меньше 35.

При облучении ядер тяжелых элементов заряженными частицами образуются осколки с различными массами и порядковыми номерами. Так, например, при облучении висмута дейтеронами с энергией 14 МэВ происходит симметричное деление, выходы продуктов которого представлены на рис. 19. Наибольший выход приходится на осколки  $Zr^{97}$ ,  $Mo^{99}$ ,  $Ru^{105}$ ,  $Pd^{109}$ . Однако образуются осколки и с массовыми числами порядка 80 и 125. Нетрудно заметить, что наибольший выход соответствует тем массовым числам, которые составляют

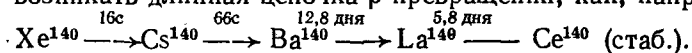
приблизительно половину массового числа облучаемого изотопа  $\text{Bi}^{209}$ .

Явление деления ядер урана под действием нейтронов было одним из выдающихся открытий нашего столетия. Исследования в этой области явились основополагающими при работах по выделению внутриядерной энергии. Облучение урана нейтронами проводилось еще в начале 30-х годов Ферми, который преследовал цель получить таким способом заурановые элементы. Но в 1939 г. Ган и Штрассман показали, что при внедрении нейтрона в ядро урана происходят реакции деления.

Продукты деления тяжелых ядер под действием нейтронов изучены для многих элементов. Как правило, ядро тяжелого элемента делится на два осколка, и при каждом акте деления высвобождаются два-три нейтрона. Осколки, образующиеся при делении, обладают очень большой энергией — порядка 200 МэВ. Эффективные сечения реакций деления имеют порядок сотен барн.

В продуктах деления  $\text{U}^{235}$  обнаружено около 300 изотопов различных элементов от  $Z = 30$  (цинк) до  $Z = 64$  (гадолиний). Продукты деления урана образуются не в одинаковом количестве. На рис. 20 представлена графическая зависимость логарифма относительного выхода изотопов, образующихся при делении урана в результате облучения его медленными нейтронами. Как видно из рисунка, кривая эта построена симметрично. Два четко выраженных максимума кривой соответствуют массовым числам 95 и 140; минимум приходится на массовое число 117. Следовательно, деление урана на осколки равной массы (что отвечает массовым числам 115—119) происходит реже, чем асимметричное деление.

Продукты деления урана являются радиоактивными. Среди них преобладают  $\beta$ -активные изотопы. Объясняется это тем, что продукты деления урана (как и сам уран) обладают избытком нейтронов по отношению к числу протонов. Стремясь привести в соответствие число нейтронов и протонов, они выбрасывают электроны, высвобождающиеся при превращении нейтрона в протон. При этом может возникнуть длинная цепочка  $\beta$ -превращений, как, например:



Как уже отмечалось, при делении урана под действием нейтронов при каждом акте деления высвобождаются

два-три нейтрона. Каждый из этих нейтронов может вызвать новый акт деления, и, таким образом, на второй стадии выделится уже  $2,5^2$  нейтронов ( $2,5$  — среднее число высвобождающихся при делении одного ядра урана нейтронов). Процесс деления нарастает лавинообразно, так как деление урана осуществляется за крайне малое время ( $10^{-21}$  с). Это явление, лежащее в основе получения из урана ядерной энергии, носит название цепной реакции.

Казалось бы, даже один акт деления в массе урана, сопровождающийся выделением нейтронов, должен привести к цепной реакции. Однако на самом деле на протекание цепной реакции оказывает влияние еще ряд факторов. Природный уран состоит в основном из смеси двух изотопов —  $U^{235}$  и  $U^{238}$ . Содержание первого в природной смеси составляет  $0,712\%$ , второго —  $99,28\%$ . Уран-235 делится под воздействием нейтронов с малой энергией (тепловых нейтронов), в то время как  $U^{238}$  претерпевает деление при облучении быстрыми нейтронами. Кроме того,  $U^{238}$  захватывает выделяющиеся при делении  $U^{235}$  нейтроны, превращаясь в  $U^{239}$  (о дальнейших превращениях  $U^{239}$  см. ниже — в разделе о трансурановых элементах). При этом происходит реакция  $U^{238}(n, \gamma)U^{239}$ . Эти обстоятельства приводят к тому, что в природном уране возникшая цепная реакция быстро затухает. Незатухающую цепную реакцию можно осуществить двумя путями. Первый из них заключается в разделении изотопов урана. В массе  $U^{235}$ , свободного от примеси тяжелого изотопа, цепная реакция проходит, не прерываясь. В чистом  $U^{235}$  убыль нейтронов происходит лишь за счет вылета нейтронов за пределы данного куска металла. Однако, если масса этого куска становится больше определенного значения, или, как говорят, превышает критическую массу, то цепная реакция быстро распространяется по всей массе урана. Поскольку в каждый момент довольно значительное число ядер  $U^{235}$  претерпевает спонтанный распад, сопровождающийся вылетом нейтронов, то, очевидно, что достаточно массе урана-235 превысить критическое значение, как неизбежно возникает взрыв.

Второй путь осуществления незатухающей цепной реакции состоит в замедлении нейтронов, выделяющихся при делении. Реакция захвата замедленных нейтронов ядрами  $U^{238}$  маловероятна, и, таким образом, большая часть нейтронов расходуется на взаимодействие с ядрами  $U^{235}$ .

**Ядерные реакторы.** На практике управляемая цепная

реакция расщепления урана осуществляется в специальных установках, называемых ядерными (урановыми) реакторами. Для непрерывного протекания процесса распада урана необходимо, чтобы число тепловых нейтронов, возникающих в результате каждого акта деления, превышало число тепловых нейтронов, затрачиваемых на деление. Кроме того, имеют значение такие факторы, как изотопный состав урана, количество расщепляющегося материала, количества веществ, поглощающих и замедляющих нейтроны, геометрическая форма реактора. Все эти условия определяют так называемую критическую массу реактора, т. е. ту минимальную массу урана или его соединений, которая способна обеспечить в данном реакторе протекание управляемого цепного процесса.

Отношение числа нейтронов, высвобождающихся (в среднем) в результате каждого акта деления, к числу нейтронов, затрачиваемых на возбуждение акта деления, лишь немногим должно превышать единицу. В противном случае процесс деления пойдет с быстро нарастающей скоростью, что может привести к потере контроля над протеканием процесса.

Скорость реакции деления в реакторах регулируется замедлителями, состоящими из веществ, хорошо поглощающих нейтроны. Это, главным образом, сплавы кадмия, бора, соединения бора с углеродом и др. Регулируя глубину погружения стержней, выполненных из этих материалов, можно управлять скоростью протекания процесса. Максимальная скорость процесса отвечает максимально выведенным стержням; при полностью погруженных стержнях реакция совершенно прекращается.

Реакция деления урана сопровождается выделением громадного количества энергии. Каждое деление высвобождает приблизительно 200 МэВ, или  $3,2 \cdot 10^{-5}$  мкДж. При распаде  $3,1 \cdot 10^7$  ядер в одну секунду реактор имеет мощность в 1 кВт. Выделяющееся в реакторе тепло отводится посредством систем охлаждения. В качестве материалов, отводящих тепло, применяются вода, воздух, легкоплавкие металлы (калий, натрий).

Поток нейтронов  $\Phi$ , проходящий в реакторе за 1 с через сечение в 1 см<sup>2</sup>, связан с общим числом делений  $A$  соотношением

$$A = N\sigma\Phi V, \quad (5.6)$$

где  $\sigma$  — эффективное сечение реакции деления;  $N$  — число атомов в  $1 \text{ см}^3$  делящегося вещества;  $V$  — объем реактора.

В реакторе мощностью 1000 кВт на 1 т урана средний поток нейтронов составляет примерно  $3 \cdot 10^{12}$  нейтронов/ $(\text{см}^2 \cdot \text{с})$ . В центре реактора поток нейтронов, естественно, выше, чем в периферийных областях.

Ядерные реакторы являются наиболее мощными источниками нейтронов; большинство ядерных реакций с участием этих частиц осуществляется именно в ядерных реакторах.

В зависимости от назначения реакторы подразделяются на исследовательские, испытательные, реакторы-размножители и энергетические.

Исследовательские реакторы предназначены для изучения различных проблем, касающихся конструирования реакторов и использования энергии распада урана. Кроме того, исследовательские реакторы используются в качестве источников нейтронной радиации. Поэтому они снабжены большим числом каналов, через которые выводятся пучки нейтронов.

Испытательные реакторы также предназначены для исследовательских целей, но в отличие от реакторов предыдущего типа они имеют высокую плотность нейтронного потока [порядка  $10^{14}$  нейтронов/ $(\text{см}^2 \cdot \text{с})$ ], которая необходима для испытания воздействия радиации на различные материалы.

Реакторы-размножители характеризуются тем, что ядерная реакция распада урана сопровождается ядерным синтезом изотопов, которые, в свою очередь, могут быть использованы как ядерное горючее. Так, например, в результате ядерных реакций, протекающих в реакторах,  $\text{U}^{238}$  превращается в изотоп зауранового элемента плутония  $\text{Pu}^{239}$ , который может использоваться для ядерных процессов, связанных с освобождением энергии.

Наконец, энергетические реакторы предназначаются для производства и утилизации ядерной энергии. На рис. 21 приведена типовая схема энергетического ядерного реактора. Для предохранения от облучения персонала, обслуживающего реактор, последний окружен защитным слоем из бетона (обычно порядка нескольких метров). Урановые стержни составляют активную зону реактора. В этой же зоне находятся стержни, замедляющие нейтроны. Регули-

рующие стержни вводятся и выводятся из реактора автоматически действующими механизмами. Эти механизмы связаны с датчиками, сигнализирующими о течении цепной реакции. Если число нейтронов в активной зоне превышает заданную величину, то замедляющие стержни автоматически опускаются. Так же автоматически происходит вывод стержней, если процесс начинает затухать. Активная зона реактора заключена в отражатель нейтронов, препятствующий вылету нейтронов через боковые стенки. Применение отражателей позволяет уменьшить критическую массу реактора.

Тепло, выделяющееся при распаде урана, отбирается от тепловыделяющих элементов реактора теплоносителями, циркулирующими по замкнутому контуру.

Реакторы этого типа являются основой атомных электростанций. Их электрическая часть принципиально не отличается от электрической части обычных тепловых электростанций.

Советский Союз является пионером использования атомной энергии в мирных целях. В 1954 г. в СССР была пущена первая в мире атомная электростанция. В настоящее время в нашей стране действует ряд атомных электростанций, дающих промышленный ток.

**Состояние радиоактивных изотопов в ультрамалых концентрациях.** При выделении радиоактивных изотопов, образующихся при распаде многих естественных или искусственных радиоактивных элементов, приходится манипулировать с очень малыми количествами вещества, что обуславливает чрезвычайно низкие (ультрамикро) концентрации изотопов в изучаемом объекте. Изучением особенностей поведения радиоактивных элементов и их соединений, особенно в малых концентрациях, занимается обширный раздел химии, называемый радиохимией.

Химические свойства элементов в ультрамикрореконцентрациях нередко значительно отличаются от поведения этих элементов в умеренных или больших концентрациях.

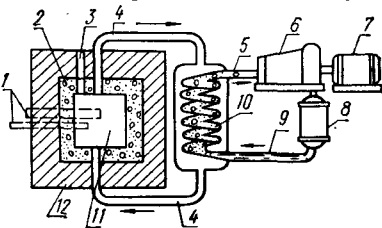


Рис. 21. Схема энергетического ядерного реактора:

1 — регулирующие стержни; 2 — отражатель; 3 — канал для вывода нейтронов; 4 — теплоноситель; 5 — пар; 6 — турбина; 7 — генератор; 8 — конденсатор; 9 — вода; 10 — теплообменник; 11 — активная зона; 12 — защита.

В ряде случаев газообразные радиоактивные элементы, например, образующийся при распаде ряда тяжелых естественных радиоактивных элементов радон, находятся в воздухе не только в молекулярно-дисперсном состоянии, но и в виде аэрозолей. Стремление к агрегации в данном случае обусловлено ионизирующим действием радиоактивных элементов, в результате чего атомы этих элементов, а также окружающие молекулы несут на себе определенный заряд, достаточный для весьма прочного электростатического взаимодействия.

Необычно низкие концентрации радиоактивных элементов обуславливают своеобразие поведения этих элементов в растворах. Так, многие труднорастворимые при обычных концентрациях вещества в ультрамикроразбавлениях не могут быть осаждены из раствора. Рассмотрим следующий пример. Пусть требуется выделить из продуктов распада урана радиоактивный изотоп бария  $Ba^{140}$ . Допустим также, что в образце, подлежащем обработке, содержится количество  $Ba^{140}$ , соответствующее 10 милликюри \* активности (величина весьма значительная, намного превышающая активности, применяющиеся при обычных химических индикаторных исследованиях). Естественным было бы предположение, что барий, находящийся в продуктах распада урана, можно выделить, переведя имеющийся образец в водный раствор и осадив барий сульфат-ионом, предварительно удалив элементы, которые также дают нерастворимые сульфаты. Можно подсчитать \*\*, что 10 милликюри  $Ba^{140}$  соответствуют  $1,38 \cdot 10^{-7}$  г элемента, или  $2,33 \times 10^{-7}$  г сульфата бария. При комнатной температуре это количество сульфата бария выпадает в осадок только в том случае, если объем раствора, из которого производится осаждение, не будет превышать 0,05 мл (растворимость  $BaSO_4$  в воде при  $20^\circ C$  составляет  $2,5 \cdot 10^{-6}$  г/мл). Очевидно, что это условие невыполнимо. На практике приходится работать с гораздо большими объемами растворов, а в этом случае барий из раствора осадить будет невозможно.

Состояние элементов в микроразбавлениях также отличается от макроразбавленного состояния в растворах. Так, при концентрациях  $Pb^{2+}$  в растворе порядка

---

\* Об единицах радиоактивности см. гл. 7.

\*\* О способах расчета см. гл. 7.

$10^{-12}$ — $10^{-10}$  г-ион/л он не будет осаждаться ионами  $\text{Cl}^-$ , а будет находиться в растворе в виде комплексного иона наиболее вероятного состава  $\text{PbCl}_4^{2-}$ .

Если в растворе осуществляется реакция  $A + B \rightleftharpoons AB$ , характеризующаяся определенной константой равновесия, то вследствие того, что один из компонентов, например  $A$ , находится в ультрамалых количествах, равновесная концентрация продукта реакции будет ничтожно мала (реакция практически не идет).

При ультрамалых концентрациях могут существенно изменяться электрохимические характеристики элементов. Так, при концентрации  $\text{Cu}^{2+}$  в растворе  $10^{-16}$  г-экв/л, как нетрудно подсчитать по уравнению электродного потенциала, потенциал меди будет равен  $-0,12$  В, т. е. сместится в электроотрицательную область.

Ионы многих металлов в растворах, гидролизуясь, образуют гидроокиси, которые находятся в коллоидном состоянии. Эти коллоиды обладают способностью адсорбироваться на стенках сосуда или на коллоидных частицах примесей, неизбежно присутствующих в растворах. Переходу в коллоидное состояние в немалой степени способствует ионизирующее действие радиоактивного излучения.

Если радиоактивный элемент или его соединения находятся в кристаллическом состоянии, т. е. атомы или ионы элемента занимают соответствующие узлы кристаллической решетки, продукты распада, как правило, находятся вне узлов решетки и вследствие этого гораздо легче мигрируют либо вымываются из кристалла.

**Методы выделения и концентрирования радиоактивных изотопов.** При получении искусственных радиоактивных изотопов облучением мишеней или делением урана и других тяжелых элементов всегда приходится проводить отделение требуемого радиоактивного изотопа от других сопутствующих элементов. Особенно это бывает важным тогда, когда сопутствующие элементы также радиоактивны.

Подавляющее большинство искусственных радиоактивных изотопов, применяющихся в научных исследованиях и в промышленности, характеризуется, как уже упоминалось, тем, что даже весьма большим активностям соответствуют исчезающе малые весовые количества этих изотопов. Вот почему химические манипуляции с искусственными радиоактивными элементами и, в частности, выделение и

концентрирование этих изотопов сопряжены с определенными трудностями, которые усугубляются еще и тем, что обычно эти элементы бывают примешаны к чрезвычайно большому избытку других элементов (материал мишени или сопутствующие продукты распада). Кроме того, в тех весьма часто встречающихся случаях, когда получаемый искусственный радиоактивный элемент представляет собою изотоп «материнского» элемента (например, при реакциях  $(n, \gamma)$ ), с помощью обычных химических манипуляций полученный радиоактивный изотоп выделить нельзя.

Для выделения и концентрирования радиоактивных изотопов применяется ряд методов, основанных как на химических, так и физических свойствах разделяемых элементов.

Метод носителя применяется в тех случаях, когда в результате ядерной реакции из одного элемента образовался радиоактивный изотоп другого химического элемента. Для разделения к смеси изотопов прибавляют относительно большое количество стабильного изотопа того же элемента, который необходимо выделить. Эта добавка называется носителем. Так, для выделения ничтожных в массовом выражении количеств радиофосфора, образующегося при облучении серы нейтронами по реакции  $S^{32}(n, p)P^{32}$ , к сере добавляют некоторое количество стабильного изотопа  $P^{31}$ , а затем проводят обычные химические манипуляции разделения соединений серы и фосфора. Очевидно, что весь  $P^{32}$  будет отделен вместе с введенным стабильным фосфором.

Метод носителя, обеспечивая весьма полное отделение необходимого радиоизотопа, обладает тем очевидным недостатком, что концентрация радиоизотопа, или, вернее говоря, его удельная активность (см. гл. 7) при этом уменьшается. Кроме того, с помощью метода носителя принципиально невозможно получить радиохимически чистые изотопы \* в тех весьма распространенных случаях, когда при ядерной реакции одновременно образуются несколько радиоактивных изотопов одного и того же элемента.

Для получения концентрированных и радиохимически чистых препаратов радиоактивных изотопов необходимо прибегать к иным методам разделения и концентрирования.

Метод соосаждения. Соосаждением называются

---

\* Радиохимически чистыми называются препараты, в которых присутствует только один радиоактивный изотоп.

ется перевод из раствора в осадок микроколичеств радиоактивного элемента при осаждении макроколичеств носителя. Так, ничтожные количества радия, находящиеся в растворе, практически полностью переходят в осадок при осаждении находящегося в том же растворе в макроконцентрациях бария ионом сульфата.

Закономерности соосаждения в применении к радиоэлементам были подробно изучены одним из основателей отечественной радиохимии акад. В. Г. Хлопиным. Было установлено, что существуют два типа соосаждения — химическое и адсорбционное.

Химическое соосаждение имеет место, когда концентрируемый радиоэлемент образует смешанные кристаллы с осадителем и, таким образом, гомогенно входит в твердую фазу осадителя. Выделяемый радиоэлемент может в этом случае образовывать с осадителем как изоморфные, так и неизо-морфные соединения.

При адсорбционном соосаждении выделяемый радиоэлемент концентрируется только на поверхности осадка. Для целей адсорбционного осаждения часто применяются гидроокиси металлов, которые обычно обладают хорошей адсорбционной способностью. Так, с гидроокисью железа количественно осаждаются многие радиоэлементы. Отделением гидроокиси от раствора, растворением ее в кислоте и последующим осаждением может быть достигнута высокая степень концентрирования выделяемого изотопа.

Использование соосаждения позволяет концентрировать радиоэлементы. Это видно хотя бы из следующих рассуждений. Пусть радиоэлемент выделяется, например, из мишени массой в 10 г. Для выделения мишень вместе с радиоэлементом переводят в раствор, откуда производят соосаждение, причем количество осадка составляет уже доли грамма. Повторяя такую операцию несколько раз и комбинируя осадители, можно добиться значительного концентрирования радиоэлементов.

**Метод экстракции.** Экстракция, заключающаяся в переводе необходимого соединения из одной жидкой фазы в другую, относится к весьма чувствительным и избирательным методам разделения и концентрирования радиоизотопов. Так, например, необходимый радиоизотоп, соединение которого растворено в воде, экстрагируют каким-либо органическим экстрагентом, переводя изотоп в раствор гораздо меньшего объема. Затем

радиоизотоп с помощью операции, называемой реэкстракцией, может быть снова переведен в водный раствор, но уже значительно меньшего объема по сравнению с первоначальным. Таким образом достигается значительное концентрирование.

Коэффициент распределения  $k = \frac{C_{s_1}\gamma_{s_1}}{C_{s_2}\gamma_{s_2}}$  (где  $C_{s_1}$  и  $C_{s_2}$  — равновесные концентрации экстрагируемого комплекса в растворителях  $s_1$  и  $s_2$ , а  $\gamma$  — соответствующие коэффициенты активности), являющийся основной характеристикой экстракции, в случае перехода от растворов с малой концентрацией выделяемого компонента к растворам с ультрамикроразбавлением остается практически постоянным, так как в этом случае происходит незначительное изменение коэффициентов активности. Так, коэффициент распределения при экстрагировании хлористого галлия диэтиловым эфиром при концентрации  $\text{GaCl}_3$   $1,6 \cdot 10^{-3}$  М равен 16,9, а при концентрации  $10^{-12}$  М  $k = 17,5$ .

Для экстрагирования радиоэлементов из водных растворов применяются разнообразные органические соединения. Наибольшее распространение находят четыреххлористый углерод, высшие спирты, диэтиловый и диизопропиловый эфиры, трибутилфосфат, кетоны и проч.

Эффективность и избирательность процесса экстракции значительно повышается в тех случаях, когда экстрагент образует более или менее прочное химическое соединение с экстрагируемым элементом.

В тех случаях, когда радиоизотоп получается облучением органической жидкости (например, сероуглерод, йодистый этил и т. п.), экстрагирующей жидкостью может служить вода (в которой обычно растворены реагенты, способствующие процессу экстракции).

Метод экстракции играет значительную роль при переработке отходов ядерных реакторов. Так, например, плутоний и уран могут быть разделены этим методом, даже если соотношение их составляет  $1 : 10^4$ .

Теория и практика экстракции радиоэлементов в значительной степени разработана акад. А. В. Николаевым.

Существует ряд приборов и аппаратов для экстракции, многие из которых работают непрерывно. Последнее обстоятельство является особенно важным, так как позволяет автоматизировать переработку отходов ядерных реакторов.

**Электрохимические методы.** Применение электрохимических методов для выделения радиоэлементов основано на том, что, варьируя концентрацию разделяемых элементов, условия электролиза, материал электродов, а также применяя различные комплексообразующие добавки, можно добиться большой избирательности процессов разделения.

Особенностью электрохимических методов выделения радиоэлементов является необходимость вести электролиз крайне разбавленных по выделяемому элементу растворов. Если бы в растворе не содержалось никаких иных соединений, кроме выделяемого радиоэлемента, электропроводность такого раствора была бы слишком низкой для того, чтобы можно было проводить сколь-нибудь эффективный электролиз. Поэтому для создания необходимой электропроводности в раствор добавляют посторонние электролиты, что ведет к побочным процессам на электродах.

Электрохимическое поведение элемента, выделяемого методом электроосаждения, определяется, в первую очередь, величиной его электродного потенциала. Выше было показано, что электродные потенциалы элементов, находящихся в растворах в микроконцентрациях, значительно отличаются от электродных потенциалов тех же элементов в макроконцентрациях. Варьируя концентрации и рассчитывая электродные потенциалы, отвечающие этим концентрациям, можно определить условия разделения элементов в растворе. Например, потенциалы  $\text{Bi}^{3+}$  и  $\text{Po}^{5+}$  при концентрации  $10^{-6}$  н равны соответственно  $+0,04$  и  $+0,656$  В. В то же время потенциал  $\text{Pb}^{2+}$  при такой же концентрации отрицателен и составляет  $-0,25$  В. Поэтому эти элементы, присутствующие совместно в продуктах радиоактивного распада радия, можно эффективно разделить электролизом.

Существует ряд обстоятельств, обуславливающих кажущееся нарушение уравнения Нернста. Так, содержание выделяемого радиоэлемента в растворе может быть настолько низким, что его окажется недостаточно для полного покрытия выделяющимся металлом поверхности электрода.

М. Гайснским был предложен вариант уравнения электродного потенциала Нернста, учитывающий особенности поведения радиоэлементов в чрезвычайно малых концентрациях:

$$\varepsilon = \varepsilon^0 + \frac{RT}{nF} \ln \frac{a_1}{a_0 - a_1}. \quad (5.7)$$

Здесь  $a_0$  — начальная термодинамическая активность осаждающихся из раствора ионов;  $a_0 - a_1$  — убыль термодинамической активности в растворе в результате электролиза;  $a_1$  — активность осаждающихся ионов в данный момент времени.

Из уравнения (5.7) следует, что для каждого значения потенциала существует определенное значение равновесного отношения между элементом, содержащимся в растворе, и элементом, осажденным на электроде.

Ряд радиоэлементов может быть выделен бестоковым осаждением. Для осуществления этого варианта электрохимического осаждения в раствор, содержащий радиоэлемент, погружают проволоку или пластину металла, менее благородного, чем выделяемый радиоэлемент. При этом радиоэлемент осаждается на пластине. Так, например, полоний можно осадить на никеле, меди или серебре. Радиоактивные изотопы меди выделяются на цинке или свинце. Подбирая условия бестокового осаждения, можно добиться почти полного выделения из раствора концентрируемого радиоэлемента.

Хроматографические методы относятся к числу наиболее эффективных при разделении близких по химическим свойствам радиоэлементов. Часто ничтожные количества микроэлементов, растворенные в большом объеме жидкости, можно сорбировать на нескольких граммах сорбента, а затем вымыть несколькими миллилитрами элюента.

В тех случаях, когда выделяемый и сопутствующие ему элементы обладают близкой сорбционной способностью и, следовательно, сорбируются в одной или чрезвычайно близких областях хроматографической колонки, для разделения их можно применить комплексообразующие растворы, которые обладают избирательной способностью к выделяемому элементу. Так, например, железо и кобальт обладают близкими химическими и сорбционными свойствами. Однако железо полностью отмывается от сорбента раствором щавелевой кислоты, в то время как кобальт полностью остается в колонке (откуда может быть вымыт раствором соляной кислоты).

Часто для разделения радиоэлементов используют различную способность к вымыванию адсорбируемых элементов. На рис. 22 приведена хроматограмма разделения смеси радиоактивных изотопов редкоземельных элементов.

По оси абсцисс отложено число капель элюента (лактат аммония), вводящееся в колонку; по оси ординат — активность (в имп/мин) каждой капли, выходящей из колонки. Из рисунка видно, что соблюдается строгая последовательность в вымывании элементов. Пока не вымылся один элемент, другой не покидает соответствующий слой сорбента.

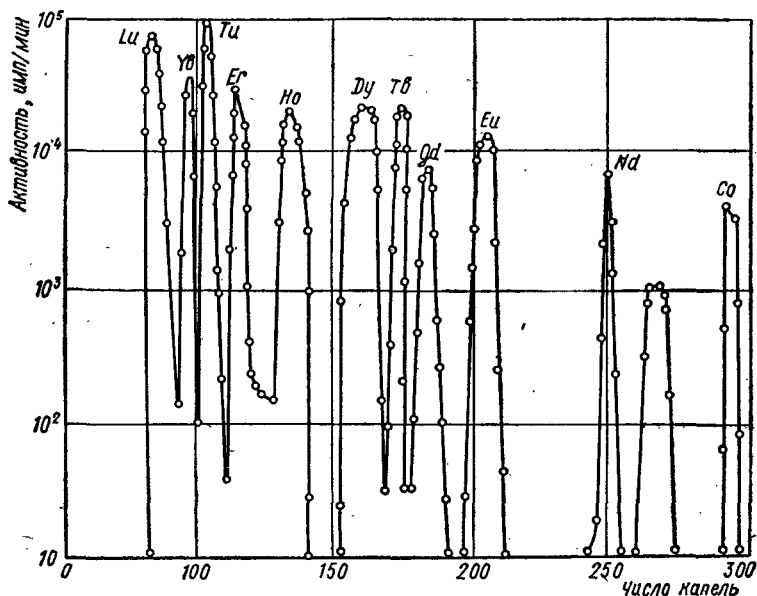


Рис. 22. Радиохроматограмма смеси радиоактивных изотопов редкоземельных элементов.

Интересно, что сорбционная способность ионов редкоземельных элементов находится в обратной зависимости от их порядкового номера.

В качестве сорбентов в настоящее время большое распространение получили ионообменные смолы — аниониты или катиониты, выпускаемые промышленностью в большом разнообразии.

Возможны варианты хроматографического разделения, когда сорбированные в колонке компоненты раствора не вымываются элюентом, а разделяются механически: слои, соответствующие отдельным компонентам, отделяются друг от друга.

Существует большое число типов колонок для хроматографического разделения. Многие из этих колонок работают автоматически. Применение хроматографических методов разделения радиоэлементов оказалось весьма плодотворным для многих разделов радиохимии. Так, химия заурановых элементов своими успехами в значительной степени обязана хроматографическим методам исследования.

**Дистилляционные методы.** В тех случаях, когда температуры кипения соединений выделяемого изотопа и «фоновых» соединений сильно разнятся, целесообразно применять дистилляционные методы разделения. В приложении к искусственным радиоэлементам эти методы могут оказаться весьма эффективными. Дело в том, что испарение невесомых количеств вещества может происходить при температурах, намного ниже той, при которой происходит кипение этого же вещества в макроколичествах. При этом выделяемый элемент может быть отогнан в таких условиях, которые исключают переход соединений сопутствующих элементов.

**Реакции отдачи. Химия «горячих» атомов.** После осуществления акта ядерной реакции образовавшийся новый атом несет в себе значительную энергию, которая в сотни раз превышает энергию химической связи. Это приводит к своеобразному поведению вновь образовавшегося, или, как его часто называют, «горячего» атома. Обычно «горячий» атом отрывается от молекулы, в состав которой он входил, и переходит в новую химическую форму. Так, при облучении йодистого этила нейтронами происходит реакция  $I^{127}(n, \gamma)I^{128}$ . Образующийся в результате реакции  $I^{128}$  обладает настолько большой энергией, что он отрывается от углеводородного радикала и в молекулярной форме растворяется в йодистом этиле, откуда легко может быть извлечен водным раствором какого-либо восстановителя (например, тиосульфата).

При бомбардировке сероуглерода нейтронами происходит реакция  $S^{32}(n, p)P^{32}$ . Энергия отдачи образующегося  $P^{32}$  почти в 6000 раз превосходит энергию химической связи S—C, поэтому атомы  $P^{32}$  вылетают из молекулы и распределяются в среде сероуглерода (в котором элементарный фосфор растворим). Из сероуглеродного раствора  $P^{32}$  может быть выделен отмыванием водой, в которой растворены окислители, переводящие элементарный фосфор в ортофосфорную кислоту.

Реакции отдачи, или (по имени открывателей этого явления) реакции Сциларда — Чалмерса, как видно из приведенных примеров, могут быть использованы для выделения и концентрирования радиоактивных изотопов. Однако опыт показывает, что не все возникшие радиоактивные изотопы могут быть отделены от материнского вещества. Так, в приведенном примере  $I^{128}$  около половины образовавшегося в результате ядерной реакции радиоактивного изотопа остается в йодистом этиле. В основе этого явления, называемого удержанием, лежит несколько причин.

Прежде всего удержание связано с процессом рекомбинации. Так, образовавшиеся в результате отдачи радикалы  $\cdot C_2H_5$  и  $\cdot I^{128}$  могут вновь соединяться, превращаясь в молекулу  $C_2H_5I^{128}$ .

Удержание может быть также следствием процесса обмена между образовавшимся радиоактивным изотопом и стабильной формой, например:  $C_2H_5I^{127} + I^{128} = C_2H_5I^{128} + I^{127}$ . Вероятность процесса обмена повышается в результате того, что «горячий» атом  $I^{128}$ , обладая большой энергией, может выбивать  $I^{127}$  из молекулы  $C_2H_5I$ , становясь на его место.

Наконец, возможен процесс, при котором атом отдачи, обладая высокой энергией, внедряется в молекулу исходного вещества:  $C_2H_5I^{127} + I^{128} = C_2H_4I^{127}I^{128} + \frac{1}{2}H_2$ .

Для концентрирования используются также некоторые физические свойства «горячих» атомов. Так, атомы отдачи, вырывающиеся из материнской молекулы, как правило, несут на себе электрический заряд. Поэтому, помещая над мишенью (или в мишени) заряженную металлическую пластинку, можно на ней собирать практически все «горячие» атомы, получая препарат с высокой активностью.

В тех случаях, когда атомы отдачи переходят в раствор в виде ионов, в то время как материнская молекула нейтральна, для выделения радиоактивных изотопов с успехом может быть применен электролиз либо ионообменная адсорбция.

Высокая энергия «горячих» атомов обуславливает глубокие химические изменения молекул, с которыми он сталкивается. Изучением химических превращений в соединениях, служащих материалом мишеней, занимается особый раздел радиохимии, называемый «химией «горячих» атомов».

В качестве примера химических превращений под действием «горячих» атомов можно привести образование при

облучении серноокислого аммония нейтронами (протекающая при этом реакция  $N^{14}(n, p)C^{14}$  служит источником «горячих» атомов  $C^{14}$ ) ряда химических соединений (перечисляются в порядке уменьшения их количеств в реакционной смеси): углекислый газ, муравьиная кислота, формальдегид, мочеви́на, цианистый водород, окись углерода, метиловый спирт, метан \*.

**Получение новых химических элементов.** Ядерная химия, родившаяся на стыке двух наук — ядерной физики и химии — и объединившая в себе методы ядерной физики и тонкого химического эксперимента, ознаменовалась рядом выдающихся достижений. Самое яркое из них — синтез химических элементов, не существующих на нашей планете.

Заполнение «белых пятен» периодической системы. После открытия в 1925 г. рения в периодической системе между водородом и ураном остались незаполненными четыре клетки с порядковыми номерами 43, 61, 85 и 87. Многочисленные и в высшей степени интенсивные поиски этих элементов неизменно завершались неудачами. В 30-х годах причины этих неудач в отношении элементов 43-го и 61-го были пояснены правилом Маттауха (см. гл. 2); отсутствие же в природе сколь-нибудь заметных количеств 85-го и 87-го элементов вполне правдоподобно могло поясняться малыми периодами полураспада всех изотопов этих, несомненно, радиоактивных элементов.

Успехи ядерной химии довольно быстро позволили заполнить «белые пятна» в периодической системе.

Сорок третий элемент, названный позже технецием, был получен К. Перье и Э. Сегре по реакции  $Mo^{92}(d, 2n)Tc^{92}$ . Впоследствии был осуществлен еще ряд ядерных реакций, с помощью которых было получено четырнадцать изотопов технеция; шесть из них имеют изомеры. Наиболее долгоживущий изотоп 43-го элемента  $Tc^{97}$  имеет период полураспада  $2,6 \cdot 10^6$  лет (K-захват);  $Tc^{99}$  (период полураспада  $2,12 \cdot 10^5$  лет) с весьма большим выходом (6%) образуется при делении урана в ядерных реакторах. Поэтому  $Tc^{97}$  в настоящее время производится в мире в тысячах килограммов и находит весьма ценное практическое применение: очень разбавленные растворы солей технеция (порядка

---

\* \* Химические превращения, возникающие под действием «горячих» атомов, имеют много общего с радиационно-химическими процессами, которым посвящена гл. 12.

$10^{-5}$  М) являются превосходными ингибиторами коррозии железа.

Шестьдесят первый элемент, поэтично названный прометием — в честь мифологического титана Прометея, похитившего огонь у богов, — был синтезирован в 1938 г. по реакции  $\text{Nd}^{143} (d, n) \text{Pm}^{144}$ . Изучено четырнадцать изотопов прометия, самым долгоживущим из которых является  $\text{Pm}^{145}$  (период полураспада 18 лет);  $\text{Pm}^{147}$  (период полураспада 2,64 года) составляет значительный процент (2,6) продуктов деления урана. Действительно, как видно из рис. 19, один из «горбов» кривой выходов приходится как раз на область возможных массовых чисел 61-го элемента.

Впервые бесспорные доказательства образования 85-го элемента, астата, были получены Сегрэ с сотрудниками в 1940 г., когда была осуществлена реакция  $\text{Bi}^{209} (\alpha, 2n) \text{At}^{211}$ . Все многочисленные изотопы астата весьма неустойчивы: самый долгоживущий изотоп  $\text{At}^{210}$  имеет период полураспада 8,3 ч. Впоследствии были обнаружены два естественных радиоактивных изотопа астата:  $\text{At}^{215}$  и  $\text{At}^{219}$ , открытие которых потребовало от исследователей незаурядного экспериментаторского мастерства, поскольку они обладают чрезвычайно малыми периодами полураспада — соответственно  $10^{-4}$  с и 0,9 мин.

Элемент с порядковым номером 87 — франций — единственный из перечисленной четверки, найденный в природе при изучении продуктов распада актиния. Франций-223, оказавшийся самым долгоживущим из всех полученных впоследствии искусственно двадцати изотопов франция, имеет период полураспада всего 21 мин. Интересно, что франций можно считать самым редким из элементов, составляющих вещество нашей планеты \*: равновесное содержание этого элемента в земной коре не превышает 200 г.

Трансурановые элементы. Среди впечатляющих достижений науки и техники последних десятилетий два, безусловно, выделяются среди прочих — это овладение атомной энергией и выход в межпланетное пространство. Среди проблем, связанных с атомной энергией, одной из самых важных для современной химии и физики следует считать

---

\* Если не считать ничтожных следов заурановых элементов — нептуния, плутония, америция и кюрия (последние два — проблематично) в урановых рудах.

синтез элементов с порядковыми номерами больше 92 — так называемых трансурановых элементов.

Первый заурановый элемент, 93-й, был получен Мак-Милланом и Абельсоном, которые обнаружили, что  $U^{238}$ , захватывая нейтрон по реакции  $U^{238}(n, \gamma)U^{239}$ , превращается в процессе последующего  $\beta$ -распада в 93-й элемент, названный по аналогии с расположением планет в Солнечной системе нептунием. Наиболее долгоживущий изотоп 93-го элемента  $Np^{237}$  имеет период полураспада  $2,2 \cdot 10^6$  лет и, как отмечалось в предыдущей главе, в отдаленные геологические эпохи существовал на Земле, став родоначальником семейства  $4n + 1$ .

Обладая  $\beta$ -активностью,  $Np^{239}$  с периодом полураспада 2,35 суток превращается в 94-й элемент, который был по тому же принципу, что и в случае 93-го элемента, назван плутонием \*.

В последующие годы был синтезирован длинный ряд трансурановых элементов, который сегодня завершается 105-м элементом. Элементы с порядковыми номерами 95—98 были получены с помощью реакций нейтронов либо  $\alpha$ -частиц, причем каждый синтезированный элемент являлся основой для синтеза последующего. Элементы с  $Z > 98$  синтезированы, главным образом, с помощью реакций заряженных тяжелых ионов ( $B^{11}$ ,  $N^{14}$ ,  $O^{16}$ ,  $Ne^{22}$ ). Некоторые свойства заурановых элементов представлены в табл. 11.

Первые заурановые элементы, особенно плутоний, получают в промышленном масштабе. Способность плутония, подобно  $U^{235}$ , подвергаться цепной реакции распада привлекла к себе пристальное внимание многих исследователей. Знаменательным является то обстоятельство, что плутоний в настоящее время, по оценкам многих ведущих ученых, может считаться наиболее изученным химическим элементом.

Весовое количество полученных заурановых элементов резко уменьшается по мере увеличения их порядкового номера, что связано с отмечавшимся в гл. 3 быстрым уменьшением периода полураспада. Последние трансурановые элементы получены в количестве нескольких сотен атомов, что, впрочем, явилось достаточным для уверенной идентификации многих химических свойств этих элементов.

---

\* Исходя из духа русской химической номенклатуры, 93-й и 94-й элементы правильнее было бы назвать нептуном и плутоном.

Таблица 11

## Методы получения и периоды полураспада трансураниевых соединений

| Порядковый номер | Название элемента | Символ | Реакция, по которой был синтезирован первый изотоп                                | Год получения | Наиболее долгоживущий изотоп |                      |
|------------------|-------------------|--------|-----------------------------------------------------------------------------------|---------------|------------------------------|----------------------|
|                  |                   |        |                                                                                   |               | Массовое число               | Период полураспада   |
| 93               | Нептуний          | Np     | $U^{238} (n, \gamma) U^{239} \xrightarrow{\beta} Np^{239}$                        | 1939          | 237                          | $2,2 \cdot 10^6$ лет |
| 94               | Плутоний          | Pu     | $U^{238} (d, 2n) Np^{238} \xrightarrow{\beta} Pu^{238}$                           | 1940          | 244                          | $7,6 \cdot 10^7$ лет |
| 95               | Америций          | Am     | $Pu^{239} (n, \gamma) Pu^{240} (n, \gamma) Pu^{241} \xrightarrow{\beta} Am^{241}$ | 1944          | 243                          | $8,8 \cdot 10^7$ лет |
| 96               | Кюрий             | Cm     | $Pu^{239} (\alpha, n) Cm^{242}$                                                   | 1944          | 247                          | $4,0 \cdot 10^7$ лет |
| 97               | Берклий           | Bk     | $Am^{241} (\alpha, 2n) Bk^{243}$                                                  | 1949          | 247                          | $7 \cdot 10^3$ лет   |
| 98               | Калифорний        | Cf     | $Cm^{242} (\alpha, 2n) Cf^{244}$                                                  | 1950          | 249                          | 470 лет              |
| 99               | Эйнштейний        | Es     | $U^{238} (N^{14}, 6n) Es^{246}$                                                   | 1954          | 253                          | 4,5 дня              |
| 100              | Фермий            | Fm     | $Es^{253} (n, \gamma) Es^{254} \xrightarrow{\beta} Fm^{254}$                      | 1954          | 253                          | 4,5 дня              |
| 101              | Менделевий        | Md     | $Es^{253} (\alpha, n) Md^{256}$                                                   | 1955          | 256                          | 1,5 ч                |
| 102              | Нобелий           | (No)   | $Pu^{241} (O^{16}, xn) No^{257} = x$                                              | 1957          | 255                          | 3 мин                |
| 103              | Лоуренсий         | Lw     | $Cf^{252} (B^{11}, 6n) Lw^{257}$                                                  | 1961          | 256                          | 45 с                 |
| 104              | Курчатовий        | Ku     | $Pu^{242} (Ne^{22}, 4n) Ku^{260}$                                                 | 1964          | 261                          | 70 с                 |
| 105              | Нильсборий        | Nsb    | $Am^{243} (Ne^{22}, 4n) Nsb^{261}$                                                | 1968          | 261 (260)                    | 1,8 с                |

Основные успехи в области изучения первых трансурановых элементов связаны с именем американского исследователя Г. Сиборга, последних заурановых элементов — с именем советского физико-химика акад. Г. Н. Флерова.

Все трансурановые элементы являются интенсивнейшими  $\alpha$ -излучателями. Один микрограмм нептуния испускает в минуту 1520  $\alpha$ -частиц;  $\alpha$ -радиоактивность Pu<sup>239</sup> в сто раз выше; Am<sup>242</sup> характеризуется громадной  $\alpha$ -активностью: один микрограмм этого изотопа испускает в минуту 10<sup>13</sup> частиц. Это обстоятельство весьма затрудняет работу со сколь-нибудь заметными количествами многих заурановых элементов, а также обуславливает весьма своеобразное поведение этих элементов. При растворении солей плутония в воде спустя некоторое время можно обнаружить в растворе перекись водорода. Соли же кюрия, растворенные в воде даже в незначительных концентрациях, спустя непродолжительное время вызывают закипание раствора.

Вопрос о положении трансурановых элементов в периодической системе долгое время был предметом живейшего обсуждения. Однако до настоящего времени он не получил однозначного решения, да и вряд ли, как будет показано, такое однозначное решение возможно.

Как правило, сейчас элементы с порядковыми номерами 89—103 выделяют в отдельное семейство (актиноиды), подобное семейству редкоземельных элементов с порядковыми номерами 57—71 (лантаноиды). По аналогии с РЗЭ, где происходит заполнение относительно глубоко расположенного уровня 4f, в семействе актиноидов происходит заполнение уровня 5f. Однако некоторая искусственность подобных построений сразу бросается в глаза. Известно, что первые элементы этого семейства: торий, протактиний и уран — вполне естественно занимают свои места соответственно в IV, V и VI группах, причем множество химических свойств этих элементов (для ознакомления с которыми отсылаем читателя к соответствующим разделам неорганической химии) совершенно естественно согласуются именно с таким расположением тория, протактиния и урана. Да и нептуний, как было установлено сравнительно недавно, способен проявлять степень окисления 7+, что говорит о принципиальной возможности расположения нептуния в VII группе.

С другой стороны, имеется ряд достаточно четко проявляющихся химических свойств элементов 90—93, которые

указывают на аналогию с актинием — подобно тому, как элементы 58—61 сходны с лантаном.

Теоретические и экспериментальные исследования электронного строения элементов с порядковыми номерами 90—103 показывают, что у них действительно происходит заполнение уровня  $5f$ . Однако этот уровень заполняется неравномерно, так как происходит попеременное заполнение уровней  $5f$  и  $6d$ . Связано это с тем, что различие в энергиях электронов, расположенных на различных периферийных уровнях тяжелых атомов, гораздо меньше, чем различие в энергии наружных электронных слоев атомов элементов, принадлежащих к семейству лантаноидов. Вот почему элементы 90—93 наряду с электронами, характеризующимися главным квантовым числом семь, могут при химических реакциях отдавать и электроны, расположенные на уровне  $6d$ . Поэтому до сих пор нет единого мнения о том, с какого именно элемента начинается заполнение уровня  $5f$ . По-видимому, первый достаточно устойчивый электрон на этом уровне появляется у нептуния. Чем выше порядковый номер трансуранового элемента, тем более систематическим является заполнение уровня  $5f$ . Вот почему, начиная с кюрия, заурановые элементы обнаруживают полную аналогию в свойствах, во-первых, между собой, а во-вторых, с соответствующими элементами семейства лантаноидов (кюриий — гадолиний, берклий — тербий и т. д.).

Сегодня химик со степенью приближения, вполне достаточной для решения очень многих химических проблем, может считать, что в периодической системе существует семейство актиноидов, подобное семейству лантаноидов. Выразительным аргументом в пользу этой точки зрения является проведенное Г. Н. Флеровым и его сотрудниками с помощью филигранной и остроумно разработанной методики доказательство принадлежности 104-го элемента к IV группе периодической системы.

В настоящее время нет основания считать, что отмеченная в гл. 3 закономерность, согласно которой период полураспада по спонтанному типу резко уменьшается с увеличением порядкового номера элемента, будет монотонно соблюдаться у элементов с  $Z > 105$ . Можно предполагать, что атомные ядра элементов с порядковыми номерами 114 и 126, которые должны иметь завершенную оболочку нуклонов, будут обладать значительно повышенной по сравнению с соседними ядрами устойчивостью. Так, теоретическая

оценка приводит к периоду полураспада ядра  $114^{208}$  порядка  $10^8$  лет. Значительной устойчивости следует ожидать и у ядра  $126^{310}$ .

Успехи синтеза сверхтяжелых элементов связаны с развитием техники ускорителей, способных разгонять ионы тяжелых элементов вплоть до урана.

## Раздел II

### МЕТОДЫ РАБОТЫ

### СО СТАБИЛЬНЫМИ И РАДИОАКТИВНЫМИ ИЗОТОПАМИ

#### Глава 6. МЕТОДЫ ОПРЕДЕЛЕНИЯ И АНАЛИЗА СТАБИЛЬНЫХ ИЗОТОПОВ

Проведение исследовательских и техникологических работ с применением стабильных изотопов, т. е. препаратов, изотопный состав которых отличается от природного, предусматривает прежде всего необходимость определения содержания (концентрации) стабильного изотопа в препарате. В этой главе будут рассмотрены основные методы качественного и количественного изотопного анализа, т. е. методы изучения изотопного состава химических элементов и методы определения относительного содержания стабильных изотопов в изотопных препаратах.

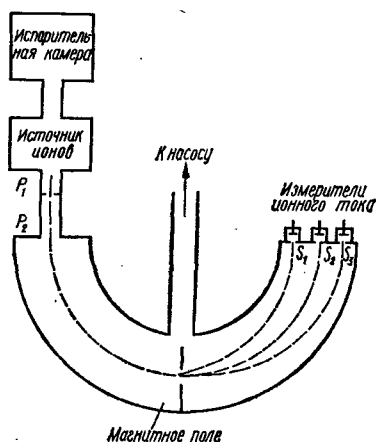


Рис. 23. Принципиальная схема масс-спектрографа.

Масс-спектрометрический анализ основан на том же принципе, что и электромагнитный метод разделения стабильных изотопов (см. гл. 2).

Масс-спектрометрический анализ основан на том же принципе, что и электромагнитный метод разделения стабильных изотопов (см. гл. 2).

Принципиальная схема прибора, с помощью которого проводится масс-спектрометрический анализ — масс-спектрографа — приведена на рис. 23. Для проведения анализа исследуемый образец испаряется и молекулы пара ионизируются бомбардировкой электронами. При этом образуются

ся положительно заряженные ионы, которые, проходя через отверстие в пластине  $P_1$ , разгоняются переменным электрическим полем между пластинами  $P_1$  и  $P_2$ . В магнитном поле происходит искривление траектории движения ионов, причем в соответствии с уравнением (2.11) степень кривизны этой траектории зависит от массы иона. Каждый из ионных пучков, попадая в определенную щель  $s_1$ ,

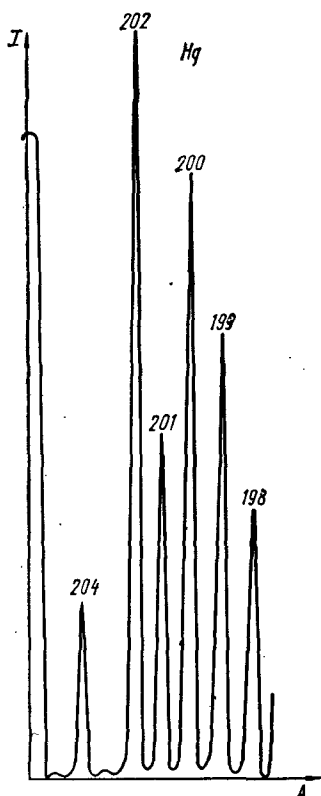


Рис. 24. Масс-спектр ртути.

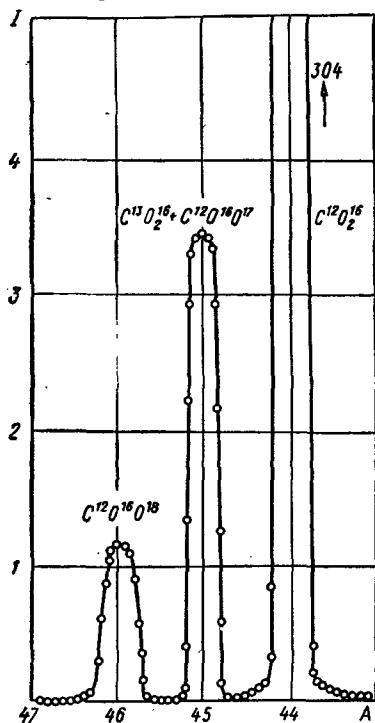


Рис. 25. Масс-спектр  $\text{CO}_2$ .

$s_2$ ,  $s_3$ , ..., приводит к появлению в измерителях ионного тока, величина которого  $I$  пропорциональна иону определенной массы. Графическая фиксация величин тока позволяет получать так называемые спектры масс, с помощью которых можно рассчитать качественный и количественный изотопный состав изучаемого образца.

На рис. 24 приведен спектр масс металлической ртути. Анализ этого спектра позволяет, во-первых, определить

изотопный состав ртути. Из спектра видно, что природная ртуть состоит из изотопов 198, 199, 200, 201, 202 и 204. Вторых, сравнивая высоту пиков, можно определить относительное содержание каждого из изотопов в образце. Так, из приведенного спектра можно найти, что содержание каждого из изотопов (в приведенной выше последовательности) составляет 10,0; 16,8; 23,1; 13,2; 29,8 и 6,9% (кроме перечисленных изотопов, в природной ртути имеется еще изотоп с массовым числом 196, но из-за малого его содержания в смеси — 0,15% — отвечающий этому изотопу пик на спектре масс не проявился).

Масс-спектроскопический анализ позволяет изучать изотопный состав и изотопные разновидности молекул. На рис. 25 приводится масс-спектр углекислого газа. Из спектра видно, что природный  $\text{CO}_2$  состоит, главным образом, из молекул с массами (в атомных единицах) 44, 45 и 46. Очевидно, что массе 44 отвечает молекула  $\text{C}^{12}\text{O}_2^{16}$ ; масса 45 соответствует молекулам  $\text{C}^{12}\text{O}^{16}\text{O}^{17}$  и  $\text{C}^{13}\text{O}_2^{16}$ ; масса 46 — молекуле  $\text{C}^{12}\text{O}^{16}\text{O}^{18}$  (из приведенного в гл. 2 материала об изотопном составе легких элементов следует, что доля молекул  $\text{C}^{13}\text{O}^{16}\text{O}^{18}$  и тем более  $\text{C}^{13}\text{O}^{16}\text{O}^{17}$  в природном углекислом газе должна быть пренебрежимо мала).

Высота пика, отвечающего  $\text{C}^{12}\text{O}_2^{16}$ , настолько велика, что в выбранном масштабе не умещается на диаграмме. Сравнивая высоту пиков, можно найти отношения  $\text{O}^{18} : \text{O}^{16}$  и  $\text{C}^{13} : \text{C}^{12}$ .

Масс-спектроскопический анализ является наиболее универсальным методом изотопного анализа, и в этом его несомненное преимущество перед всеми иными методами изотопного анализа. К некоторым, хотя и не принципиальным, но достаточно серьезным недостаткам этого метода можно отнести необходимость перевода для анализа любого образца в газовую фазу. Очевидно, что в ряде случаев достигнуть этого бывает нелегко без существенного изменения химического, а иногда и изотопного составов образца.

**Другие методы изотопного анализа.** С п е к т р а л ь н ы е м е т о д ы. В гл. 2 рассматривалось влияние изотопного состава соединений на характер их ИК-спектров. Очевидно, что различие спектров молекул одинакового химического, но различного изотопного состава может быть использовано для аналитических определений. Кроме особенностей спектрального поведения изотопных разновид-

ностей в ИК-области, наблюдаются существенные различия в их УФ-спектрах.

Весьма пригодными для качественного и количественного изотопного анализа оказываются вращательные спектры, характеризующие поглощение в области радиочастот. Как известно, характер вращательных спектров зависит от приведенной массы  $\frac{m_1 m_2}{m_1 + m_2}$  и расстояния между атомами в молекуле. Если принять, что межатомные расстояния в изотопных разновидностях молекул одинаковы, то очевидно, что различный характер вращательных спектров изотопных разновидностей молекул связан лишь с различием масс, образующих молекулу изотопов.

**Денсиметрические методы.** Как было показано в гл. 2, изотопные разновидности химических соединений отличаются плотностью, причем различие в плотности пропорционально различию в изотопном составе. Разработан ряд методов, позволяющих определить плотность небольших объемов газов с высокой точностью, достаточной для анализа изотопного состава с весьма малой погрешностью. В ряде случаев удовлетворительная точность может быть достигнута определением плотности жидкости и твердых тел.

**Определение теплопроводности.** Для изотопного анализа может быть использовано существенное различие в температурных зависимостях теплоемкости изотопных разновидностей химических соединений. Этот метод оказывается особенно действенным при изотопном анализе соединений дейтерия, поскольку различие теплопроводностей изотопных разновидностей  $\text{H}^1$  и  $\text{D}$  больше, чем в случае изотопов каких-либо иных элементов.

**Изотопный анализ воды.** В предыдущих главах уже неоднократно отмечалось широкое использование дейтерия в химических исследованиях. При этом в большинстве случаев для проведения изотопного анализа бывает наиболее удобным переводить дейтерий в химическую форму воды. В форме воды удобно определять и другой стабильный изотоп, с которым часто приходится встречаться при химических исследованиях, —  $\text{O}^{18}$ . Вот почему с изотопным анализом воды приходится сталкиваться особенно часто. Далее будут кратко охарактеризованы основные методы изотопного анализа воды.

Методы, основанные на определении плотности. Из данных, приведенных в табл. 7 (гл. 2), следует, что при 20° С значения плотности  $D_2O$  и  $H_2O$  различаются на 0,10719. Если учесть, что с применением довольно простых методик удастся производить определение плотности с точностью до двух единиц в пятом десятичном знаке, а лишь незначительное усложнение методики позволяет довести погрешность до нескольких единиц в шестом десятичном знаке, становится понятным, почему методики изотопного анализа воды, основанные на измерении плотности, получили широкое распространение.

Для целей изотопного анализа нашли применение несколько методов измерения плотности.

Пикнометрический метод заключается в определении при определенной температуре веса жидкости в определенном объеме. Введение легко учитываемых поправок позволяет проводить определение плотности с точностью, которая обеспечивает погрешность анализа дейтерия не более 0,1%.

Капельный метод состоит в определении времени падения капли воды в несмешивающейся с водою органической жидкости: время падения капли тем меньше, чем выше плотность жидкости. Капельным методом можно проводить определение дейтерия с точностью до 0,005%.

Поплавковый метод заключается в сравнении температур безразличного равновесия (т. е. температуры, при которой поплавок в жидкости не всплывает и не погружается) эталонной и исследуемой жидкостей. Вариантом поплавок-вого метода является определение состояния флотационного равновесия при различном давлении.

Рефрактометрический метод. Показатели преломления  $H_2O$  и  $D_2O$  значительно отличаются (см. табл. 7):  $n_{H_2O}^{(D)} - n_{D_2O}^{(D)} = 0,004687$  (20° С). Поскольку измерение показателя преломления может быть проведено с большой точностью, этой разности оказывается достаточно для обеспечения удовлетворительной точности изотопного анализа воды. Существенно то, что, поскольку показатели преломления  $H_2O^{16}$  и  $H_2O^{18}$  практически не различаются, рефрактометрический метод, в отличие от методов, основанных на определении плотности, позволяет избирательно определять содержание в воде именно дейтерия. Комбинация денсиметрического и рефрактометрического методов позволяет одновременно определять содержание в воде дейтерия и тяжелого изотопа кислорода  $O^{18}$ .

Значительная заслуга в разработке методов изотопного анализа воды принадлежит советским исследователям акад. А. И. Бродскому, И. П. Грагерову и А. И. Шатенштейну.

## Глава 7. ИЗМЕРЕНИЕ РАДИОАКТИВНОГО ИЗЛУЧЕНИЯ

**Единицы радиоактивности.** Подавляющее большинство работ с применением радиоактивных веществ носит количественный характер, т. е. предполагает более или менее точное измерение энергии и интенсивности радиоактивного излучения. Для количественной оценки радиоактивности введен ряд единиц, характеризующих интенсивность радиоактивного излучения.

Основной единицей радиоактивности является к ю р и — активность такого количества данного радиоактивного препарата, в котором происходит  $3,700 \cdot 10^{10}$  распадов в одну секунду. Эта величина, названная в честь знаменитых исследователей радиоактивности супругов Кюри, выбрана не случайно: именно такой активностью обладает один грамм радия. Одному кюри соответствует сравнительно большая радиоактивность. Поэтому более распространена единица радиоактивности м и л л и к ю р и (мкюри, mCi):  $3,700 \times 10^7$  расп./с; применяется также микрокюри (мккюри,  $\mu\text{Ci}$ ):  $3,700 \cdot 10^4$  расп./с.

Существует и другая единица для определения радиоактивности — резерфорд:  $10^6$  расп./с. Эта единица имеет гораздо меньшее распространение, чем кюри, что следует объяснить, несомненно, традициями.

В химии весьма часто приходится оперировать понятием удельной активности, т. е. абсолютной активности (кюри, милликюри и т. п.), приходящейся на определенное массовое или объемное количество радиоактивного препарата. Удельная активность выражается в единицах кюри (Ci)/кг, кюри (Ci)/л и т. д. (чаще всего мкюри (mCi)/г и мкюри (mCi)/мл). Для обозначения удельной активности жидкостей и газов, помимо наиболее распространенных (мкюри/л или мкюри/мл), существуют еще две единицы удельной радиоактивности, применяющиеся большей частью в медицине: э м а н =  $10^{-10}$  кюри/л = 222 расп./((мин · л) и м а х е =  $3,64 \times 10^{-10}$  кюри/л = 780 расп./((мин · л).

Для определения активности  $\gamma$ -радиоактивных веществ существует, кроме того, дополнительная единица радиоак-

тивности грамм (миллиграмм) - эквивалент радия: активность любого радиоактивного препарата,  $\gamma$ -излучение которого создает в воздухе такую же ионизацию, как 1 г (мг) радия.

Полезны соотношения, связывающие период полураспада ( $\tau_{1/2}$ ) данного радиоактивного изотопа с его массовым числом ( $A$ ) и массой в граммах такого его количества ( $g$ ), активность которого равна одному кюри:

$$\left. \begin{aligned} g &= 8,9 \cdot 10^{-14} A \tau_{1/2} \quad (\tau_{1/2} \text{ в секундах}); \\ g &= 5,3 \cdot 10^{-12} A \tau_{1/2} \quad (\tau_{1/2} \text{ в минутах}); \\ g &= 3,2 \cdot 10^{-10} A \tau_{1/2} \quad (\tau_{1/2} \text{ в часах}); \\ g &= 7,7 \cdot 10^{-9} A \tau_{1/2} \quad (\tau_{1/2} \text{ в сутках}); \\ g &= 2,8 \cdot 10^{-6} A \tau_{1/2} \quad (\tau_{1/2} \text{ в годах}). \end{aligned} \right\} \quad (7.1)$$

Можно вывести также соотношения, связывающие активность в кюри ( $C$ ) одного грамма данного радиоактивного препарата с его массовым числом и периодом полураспада:

$$\left. \begin{aligned} C &= \frac{1,13 \cdot 10^{13}}{A \tau_{1/2}} \quad (\tau_{1/2} \text{ в секундах}); \\ C &= \frac{1,88 \cdot 10^{11}}{A \tau_{1/2}} \quad (\tau_{1/2} \text{ в минутах}); \\ C &= \frac{3,10 \cdot 10^9}{A \tau_{1/2}} \quad (\tau_{1/2} \text{ в часах}); \\ C &= \frac{1,30 \cdot 10^8}{A \tau_{1/2}} \quad (\tau_{1/2} \text{ в сутках}); \\ C &= \frac{3,57 \cdot 10^5}{A \tau_{1/2}} \quad (\tau_{1/2} \text{ в годах}). \end{aligned} \right\} \quad (7.2)$$

Соотношения (7.1), (7.2) весьма удобны для оценки скорости счета данного радиоактивного препарата, для приготовления растворов заданной активности и т. п.

**Основные методы регистрации радиоактивного излучения.** Регистрация радиоактивного излучения предполагает определение не только интенсивности радиоактивного распада данного образца, но и энергии выбрасываемой ядром частицы, проникающей способности излучения и т. п. Тем не менее, в подавляющем большинстве случаев в химической практике приходится измерять всего лишь интенсивность (скорость) радиоактивного распада, выражаемую обычно

числом актов распада за единицу времени. Об измерении этой последней величины в основном и будет идти далее речь.

Существует целый ряд методов регистрации радиоактивного излучения. Выбор того или иного метода определяется как задачами исследования, так и характером измеряемого объекта: количеством радиоактивного изотопа в препарате, его периодом полураспада, энергией излучения и т. п. Далее приводится краткая характеристика основных методов регистрации радиоактивного излучения.

**Фотографический метод.** Этот метод исторически является первым из всех методов регистрации радиоактивного излучения. Как известно, само явление радиоактивности было открыто А. Беккерелем по почернению фотографической пластинки, которая находилась в контакте с солями урана.

Радиоактивные лучи, попадая в фотографическую эмульсию, оказывают на молекулы галогенидов серебра такое же действие, как и лучи видимой части спектра. И так же, как и в случае обычного фотографического процесса, количество восстановленного серебра пропорционально интенсивности облучения. Таким образом, степень экспонирования фотопластинки пропорциональна количеству радиоактивных лучей, попавших на фотоэмульсию. В настоящее время имеются прецизионные методы определения степени почернения пластинок (фотометрия), с помощью которых можно надежно измерять интенсивность облучения. Тем не менее, в химии фотографические методы регистрации радиоактивного излучения имеют ограниченное применение, потому что достаточно точным этот метод может быть лишь при работе с большими активностями. Фотометрические методы поэтому с успехом применяются в дозиметрии радиоактивного излучения (см. гл. 9).

Фотографические методы оказываются особенно действенными, когда необходимо получить представление о распределении радиоактивного изотопа в различных частях изучаемого объекта. С помощью разновидности фотографического метода регистрации радиоактивного излучения получают прямое изображение распределения радиоактивного изотопа на поверхности или в объеме изучаемого предмета. Подобный метод исследования распределения радиоизотопа по поверхности и в массе исследуемого объекта называется радиографией. Радиография находит особенно большое распространение в биологии и металловедении.

Фотографические методы регистрации излучения могут применяться и при изучении очень слабой радиоактивности. Так, проводя микроскопическое изучение фотоэмульсии под микроскопом, можно вывести заключение о характере процессов, происходящих при столкновении частиц, ядер атомов, о взаимодействии космического излучения с веществом и т. п. Метод толстослойных эмульсий в основном применяется в ядерной физике.

Камера Вильсона является одним из старейших методов исследования в ядерной физике. Регистрация радиоактивного излучения с помощью этого прибора основана на том, что пересыщенный пар, заполняющий камеру, при попадании во внутреннее пространство камеры радиоактивной частицы конденсируется на пути следования (по треку) этой частицы. Это обусловлено тем, что при ионизации молекул пара, заполняющего камеру, образуются центры конденсации и, таким образом, трек частицы становится видимым.

Определяя длину пробега радиоактивной частицы в камере, искривление ее в магнитном поле, взаимодействие ее с другими частицами, можно вывести заключения о природе этой частицы, ее массе, заряде и т. д.

Камера Вильсона как метод регистрации радиоактивного излучения также не находит применения в химических исследованиях, являясь лишь средством изучения процессов ядерной физики.

Ионизационные методы. Эти методы основаны на ионизирующей способности радиоактивного излучения. В общем случае измеряют количество заряда, образовавшегося в камере за определенное время. Показателем ионизации может служить скорость утечки заряда, сообщаемого электроскопу. Часто для этого пользуются элементарным электроскопом — двумя тонкими металлическими листочками. В случае более сильной ионизации можно пользоваться электрометром.

Именно с помощью различных разновидностей ионизационного метода были выполнены первые фундаментальные исследования по радиоактивности.

В настоящее время ионизационные камеры применяются в основном для оценки интенсивности радиоактивного излучения. Простота устройства ионизационных камер (рис. 26) и отсутствие потребности во внешних источниках энергии делают ионизационные камеры незаменимыми в

геологической разведке и т. п. В химических исследованиях ионизационные камеры находят весьма ограниченное применение.

**Метод сцинтилляций.** При воздействии радиоактивного излучения на некоторые кристаллы (например, сернистый цинк) видны точечные вспышки света — сцинтилляции. Это свойство сцинтилляторов давно было использовано для регистрации радиоактивности. При этом с помощью лупы или микроскопа подсчитывали количество вспышек на определенном участке сцинтиллятора (спинтарископ Крукса).

Однако такой вариант измерения интенсивности радиоактивного излучения ненадежен и утомителен. И, без сомнения, метод сцинтилляций в настоящее время представлял бы чисто исторический интерес, если бы не были найдены способы автоматического подсчета вспышек с помощью фотоумножителей. Благодаря этому метод сцинтилляций стал в настоящее время одним из наиболее распространенных при проведении радиоизотопных химических исследований. В значительной степени это обусловлено наличием большого количества неорганических (сульфид цинка, активированный серебром, йодистый натрий, вольфраматы кальция или магния) и органических (полиядерные ароматические углеводороды) люминофоров.

Сцинтилляционные методы оказываются особенно удобными при измерении малых активностей либо активностей с малой энергией излучения ( $\beta$ -излучение Т,  $C^{14}$  и др.).

Варьируя толщину слоя сцинтилляторов, можно дифференцировать различные типы излучений.

**Газонаполненные счетчики (счетчики Гейгера — Мюллера).** Принцип действия газонаполненных счетчиков основан на ионизирующей способности радиоактивного излучения. Газонаполненные счетчики, часто именуемые по имени их изобретателей счетчиками Гейгера — Мюллера, представляют собой устройство из двух электродов (рис. 27), причем катод имеет площадь, значительно превышающую площадь анода

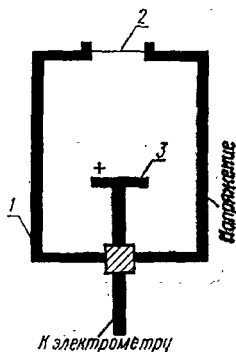


Рис. 26. Ионизационная камера:

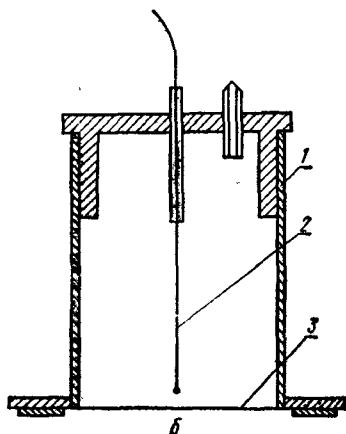
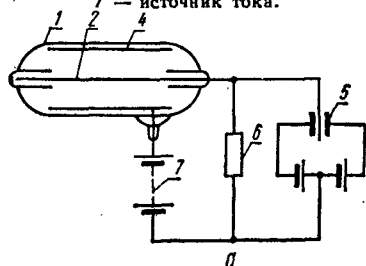
1 — металлический корпус; 2 — окошко; 3 — электрод.

(нить). Если счетчик Гейгера — Мюллера выполнен из стекла, то катод находится на внутренней стороне трубки; если же корпус счетчика металлический, то он сам может служить катодом. Анодом служит тонкая нить, натянутая вдоль оси счетчика.

Счетчик заполняется смесью какого-либо инертного газа и паров этилового спирта под давлением  $\sim 1500$  Па.

Рис. 27. Счетчики Гейгера — Мюллера:

*а* — цилиндрический; *б* — торцовый;  
1 — корпус; 2 — электрод — нить;  
3 — окошко; 4 — электрод — пластина;  
5 — конденсатор; 6 — резистор;  
7 — источник тока.



К электродам прикладывается сравнительно высокая разность потенциалов. Благодаря тому, что анод имеет поверхность, значительно меньшую в сравнении с поверхностью катода, напряженность поля вокруг нити значительно превышает напряженность поля катода. При попадании во внутренний объем счетчика радиоактивной частицы образуется по меньшей мере одна пара ионов. При этом положительные частицы устремляются к катоду, а отрицательные — большей частью это электроны — к аноду. Эти вторичные электроны вблизи нити, разгоняясь электрическим полем высокой напряженности, приобретают скорость, настолько значительную, что они становятся способными ионизировать молекулы газа, встречающиеся на их пути. При этом образуются новые электроны, которые, в свою очередь, ионизируют молекулы газа. Поток электронов, несущийся к нити, неуклонно, лавинообразно нарастает. Так, одна ионизирующая частица, попав во внутренний объем счетчика Гейгера — Мюллера, вызывает образование очень большого числа ионов.

Это обстоятельство обуславливает высокую чувствитель-

ность регистрации радиоактивного излучения с помощью газоразрядных счетчиков: теоретически может быть зарегистрирован каждый акт распада. В современном естествознании можно найти немного таких приборов, которые, будучи устроены столь просто, позволяли бы регистрировать такие незначительные по энергетике явления, как превращения отдельного атомного ядра.

Положительные ионы, образующиеся в счетчике, движутся гораздо медленнее электронов. Вокруг нити создается своеобразный «чехол» из положительных ионов. Этот чехол снижает напряженность электрического поля, и вблизи самой нити ударная ионизация электронами прекращается. По прошествии определенного времени (приблизительно  $3 \cdot 10^{-4}$  с) значительная часть положительных ионов отойдет от нити и приблизится к катоду. При столкновении положительных ионов с катодом могут выбиваться электроны. Таким образом, разряд, один раз возникнув, уже не может погаснуть. Между тем, для того, чтобы с помощью счетчика можно было проводить измерения, необходимо, чтобы одной частице, попавшей в счетчик, отвечал один разряд. Вот почему требуется гасить возникший в счетчике разряд. Гашение разряда достигается двумя способами. В несамогасящихся счетчиках в цепь включается большое сопротивление (порядка миллионов ом). Благодаря этому происходит падение напряжения и, как результат этого, снижение потенциала нити. Все это вызывает принудительное гашение разряда. После гашения разряда потенциал нити восстанавливается, и счетчик снова приобретает возможность к образованию лавины. Все эти процессы происходят за очень короткое время — за несколько сотых долей секунды. Само собой разумеется, что число распадов в секунду, превосходящее 100, несамогасящиеся счетчики регистрировать не могут.

Увеличение «пропускающей» способности несамогасящихся счетчиков Гейгера — Мюллера может быть достигнуто применением специальных гасящих устройств, которые снижают потенциал нити приблизительно за три десятитысячных долей секунды. Это позволяет определять активности, выражающиеся числом порядка нескольких сотен тысяч распадов в секунду.

В самогасящихся счетчиках гашение достигается за счет того, что счетчик заполняется специальной гасящей смесью — аргоном с добавками какого-либо многоатомного

газа (паров спирта, этана, этилена и т. п.). Молекулы многоатомного газа «захватывают» электроны, образующиеся у катода, и таким образом препятствуют образованию новой лавины.

Однако взаимодействие газа с электронами приводит к необратимому химическому изменению этого газа. Поэтому наполнитель постепенно вырабатывается, и самогасящиеся счетчики после просчета определенного количества распадов

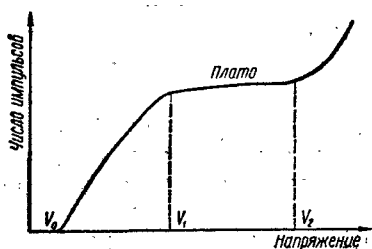


Рис. 28. Зависимость числа регистрируемых счетчиком Гейгера — Мюллера распадов источника постоянной радиоактивности от подводимого напряжения.

становятся не пригодными к работе. Распространенные сейчас образцы самогасящихся счетчиков позволяют фиксировать  $10^8$ — $10^9$  импульсов.

При низких напряжениях, подаваемых на нить счетчика, попадающая в счетчик частица не может привести к образованию лавины, и счетчик Гейгера — Мюллера не будет фиксировать никаких разрядов. Возникновение ла-

вин начинается при некотором определенном напряжении  $V_0$ , называемом напряжением начала счета (рис. 28). При повышении напряжения количество распадов, фиксируемое счетчиком, быстро увеличивается. Это связано с тем, что все большая доля частиц, попадающих во внутренний объем счетчика, будет вызывать разряд. Начиная с определенной величины напряжения  $V_1$ , число распадов в единицу времени, фиксируемое счетчиком, становится постоянным и не зависит от прилагаемого к электродам счетчика напряжения. Участок напряжения  $V_1$ — $V_2$ , на котором число распадов за единицу времени не зависит от напряжения (см. рис. 28), называется **плато** счетчика. В области плато счетчик фиксирует практически каждую попавшую в его внутренний объем частицу.

При дальнейшем повышении напряжения, т. е. при напряжении выше чем  $V_2$ , снова начинается быстрый рост числа разрядов, фиксируемых счетчиком. Это вызвано тем, что положительные ионы, возникающие при первом разряде, подойдя к катоду, выбивают из него электроны, которые в поле высокой напряженности вызывают допол-

нительные разряды, и, таким образом, одна частица может вызывать несколько разрядов. При дальнейшем повышении напряжения в счетчике может возникнуть негаснущий разряд.

Протяженность и положение плато относятся к характеристикам счетчиков Гайгера — Мюллера. Работе со счетчиком обязательно должно предшествовать определение положения плато. Измерения обычно проводятся на середине плато — при напряжении, именуемом *рабочим*.

Из рис. 28 видно, что плато счетчика Гайгера — Мюллера имеет некоторый наклон: с повышением напряжения число распадов, фиксируемых счетчиком, хотя и незначительно, но все же повышается. Дело в том, что в самогасящихся счетчиках всегда возникает некоторое количество двойных импульсов, связанных с образованием электронов при соударении положительных ионов с катодом. Очевидно, что вероятность возникновения этих двойных импульсов тем выше, чем больше напряжение. В хороших счетчиках наклон плато не должен превышать 2—3% на 100 В.

В зависимости от величины радиоактивности измеряемого образца и, в особенности, в зависимости от типа и энергии распада счетчики Гайгера — Мюллера имеют различную конструкцию. В подавляющем большинстве применяемые в лабораторной практике счетчики Гайгера — Мюллера являются цилиндрическими или торцовыми. На рис. 27, а приведена схема цилиндрического, а на рис. 27, б — торцового счетчиков. Корпус цилиндрических счетчиков выполнен обычно из стекла или металла. В последнем случае корпус счетчика служит его катодом. В стеклянных счетчиках катод нанесен в виде металлической пленки на их внутреннюю поверхность; напряжение к катоду подводится через впаянный в стекло провод. В торцовых счетчиках измеряемый препарат помещается под окошко, которое изготавливается обычно из тонкой слюдяной пластинки.

Гамма-препараты, как правило, измеряют с помощью стеклянных счетчиков. Существуют различные типы стеклянных счетчиков, подробное описание устройства и назначения которых читатель найдет в специальной литературе. Для измерения  $\beta$ -излучателей применяют цилиндрические металлические и торцовые счетчики. Для измерения жесткого  $\gamma$ -излучения применяются счетчики, корпус

которых изготовлен из тонкой алюминиевой фольги, алюминиевых сплавов или из нержавеющей стали.

С измерением потоков нейтронов и  $\alpha$ -лучей в химической практике встречаются относительно редко, поэтому описание счетчиков этих типов излучения здесь не приводится.

**Полупроводниковые счетчики.** Принцип действия полупроводниковых счетчиков основан на том, что токопроводящими частицами являются электронно-дырочные пары, а не электронно-ионные пары, как в случае газонаполненных счетчиков.

Полупроводниковые счетчики по сравнению с газонаполненными обладают рядом преимуществ, главными из которых являются гораздо меньшая энергия, необходимая для образования электронно-дырочной пары по сравнению с электронно-ионной, меньшая величина мертвого времени, малая величина рабочего напряжения, широкий интервал температур и т. п.

Частица радиоактивного излучения, попадая в полупроводниковый счетчик, переводит электроны из валентной зоны в зону проводимости. В результате этого возникает ряд последовательно протекающих процессов, следствием которых является движение возникшей пары электронов — дырок в соответствующих направлениях; при этом возникает электрический импульс.

Полупроводниковые счетчики могут быть использованы для регистрации разнообразных типов излучения в широких диапазонах энергии.

**Калориметрический метод** основан на измерении теплового эффекта (всегда экзотермического) взаимодействия излучения с поглощающим веществом. Калориметрический метод применим для оценочного измерения  $\alpha$ - и  $\beta$ -излучения ( $\gamma$ -излучение, как правило, не будет полностью поглощаться рабочим телом калориметра) высокой интенсивности.

**Химические методы.** Эта группа методов основана на химических превращениях, возникающих в химических соединениях при взаимодействии с излучением (см. гл. 12). Так, например, под действием  $\gamma$ -излучения  $\text{Fe}^{2+}$  в водных растворах переходит в  $\text{Fe}^{3+}$ . Зная исходную концентрацию  $\text{Fe}^{2+}$  и определяя химико-аналитическим путем концентрацию образовавшегося  $\text{Fe}^{3+}$ , можно рассчитать интенсивность излучения.

**Относительные и абсолютные измерения радиоактивности.** Радиоактивный препарат испускает лучи равномерно по всей сфере. Поэтому, естественно, в пространство счетчика попадает лишь некоторая часть излучения, зависящая от соотносительных размеров излучателя и счетчика, расстояния между препаратом и счетчиком и т. п. Кроме того, часть излучения всегда поглощается самим препаратом и стенками счетчика. Вот почему даже в тех случаях, когда измеряемый препарат находится в непосредственном контакте со счетчиком, абсолютная активность, т. е. полное число распадов, возникающих в данном препарате за единицу времени, определена быть не может.

Однако в подавляющем большинстве случаев не требуется знать абсолютную активность препарата. Для химических исследований часто оказывается вполне достаточным определение относительной активности. Для этого проводят измерения всегда в одинаковых геометрических условиях и при постоянной толщине (или объеме, если измеряют жидкие препараты) измеряемого образца. В тех случаях, когда по тем или иным причинам не может быть соблюдено постоянство толщины или объема образцов, вводят поправку на самопоглощение, которую определяют для каждого данного вещества или раствора экспериментально, изготавливая образцы одинаковой активности, но различной толщины или объема.

При измерении активности очень слабых излучателей, содержащих к тому же незначительное количество радиоактивного препарата, можно переводить радиоактивный элемент в газообразное соединение и заполнять им внутренний объем счетчика. При этом чувствительность измерений резко повышается. В этом случае получаемые величины активности близки к абсолютным.

Абсолютные величины активности можно рассчитать, если известны коэффициент самопоглощения излучения в данном веществе, толщина образца и телесный угол, под

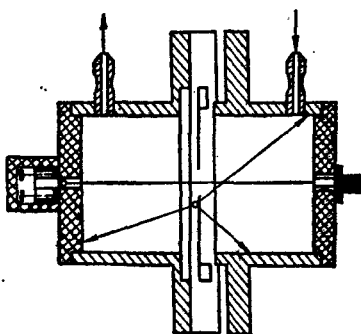


Рис. 29. 4π-счетчик.

которым данный образец расположен к счетчику. Кроме того, экспериментальные определения абсолютной активности (не очень интенсивных препаратов) могут быть проведены на так называемых 4π-счетчиках. Представление об устройстве 4π-счетчика дает рис. 29. Радиоактивный препарат вводят во внутреннее пространство счетчика. При этом препарат со всех сторон окружен рабочей газовой смесью, и каждая радиоактивная частица приводит к возникновению разряда.

## Глава 8. ДОЗИМЕТРИЯ И ТЕХНИКА БЕЗОПАСНОСТИ ПРИ РАБОТЕ С РАДИОАКТИВНЫМИ ВЕЩЕСТВАМИ

Изменения, происходящие в живом веществе при поглощении им радиоактивного излучения, могут сказываться на функциях живых организмов. Это обстоятельство, разумеется, должно учитываться при работе с радиоактивными веществами, для чего необходимо знать предельные безопасные дозы для разных типов излучения, а также методы защиты от действия радиоактивного облучения.

**Дозы облучения.** В соответствии с международными стандартами принято количество излучения, поглощенного веществом, характеризовать единицей поглощенной дозы, называемой *радом*. Рад — единица поглощенной дозы, при которой количество энергии, поглощенной одним граммом вещества, равно 100 эрг. Соответственно миллирад (мрад) =  $10^{-3}$  рад = 0,1 эрг/г и микрорад (мкрад) =  $10^{-6}$  рад = 0,0001 эрг/г.

Поглощенная доза за единицу времени называется мощностью дозы (размерность — рад/ч, рад/мин, рад/с).

Величина поглощенной дозы в радах может быть подсчитана по формуле

$$D = \frac{10^{-8} N E \tau}{l \rho}, \quad (8.1)$$

где  $N$  — число частиц, попадающих в 1 с на 1 см<sup>2</sup> поверхности облучаемого тела;  $E$  — энергия частиц, МэВ (для β-частиц, энергия которых, как отмечалось в гл. 3, изменяется в широком интервале, берется значение средней энергии  $\bar{E}_\beta$ );  $\tau$  — время облучения, с;  $l$  — длина пробега частицы в данном веществе, см;  $\rho$  — плотность вещества, г/см<sup>3</sup>.

Потеря энергии радиоактивной частицы при прохождении через вещество на единице длины пути, т. е.  $-\frac{dE}{dx}$ , называется линейной передачей энергии (ЛПЭ). Эта характеристика тормозной способности среды выражается в единицах КэВ/мкм.

Ионизирующая способность  $\gamma$ -, а также рентгеновского излучения измеряется единицами, называемыми рентгенами (р) — доза излучения, которая в 1 см<sup>3</sup> сухого воздуха при нормальных условиях (т. е. в  $1,293 \cdot 10^{-3}$  г воздуха) производит количество ионов, суммарный заряд которых равен одной единице СГСЭ. Нетрудно подсчитать, зная заряд электрона, что доза в 1 р создает  $2,08 \cdot 10^9$  пар ионов. Часто применяются доли рентгена: миллирентген (мр) и микрорентген (мкр).

Доза в рентгенах, создаваемая источником  $\gamma$ -излучения при облучении в течение времени  $\tau$ , может быть подсчитана по формуле

$$D = \frac{K_{\gamma} C \tau}{r^2}, \quad (8.2)$$

где  $K_{\gamma}$  — так называемая гамма-постоянная данного изотопа (физический смысл — мощность дозы в единицах р/ч, создаваемой 1 мкюри данного изотопа на расстоянии 1 см от источника; величины  $K_{\gamma}$  можно найти в таблицах, помещаемых в многочисленных справочниках);  $C$  — активность, мкюри;  $r$  — расстояние от источника, см.

**Биологическое действие излучения.** Как будет подробнее рассмотрено в гл. 12, одним из химических следствий взаимодействия радиоактивного излучения с веществом является изменение химического состава облученных молекул и, в частности, образование свободных радикалов. Таким образом, облучение живого вещества ведет к прямым нарушениям биохимических функций клеток и тем самым оказывает влияние на жизнедеятельность организма.

Радиационная чувствительность различных органов человека неодинакова. Так, костные ткани менее восприимчивы к действию излучения, чем кроветворные органы или ткани желудочно-кишечного тракта. Особенно опасно излучение для хрусталика глаза.

Большую опасность представляют химические изменения в веществе половых клеток, что может стать причиной

изменения наследственных свойств клетки, а следовательно, привести к нежелательным мутациям.

Для сравнения биологического действия различных типов радиоактивного излучения введена величина относительной биологической эффективности (ОБЭ), согласно которой биологическая эффективность рентгеновского или  $\gamma$ -излучения принята равной единице. Поскольку ионизирующее действие  $\gamma$ -лучей, как было показано в гл. 3, обусловлено вторичными электронами, образующимися при взаимодействии  $\gamma$ -квантов с молекулами вещества, ОБЭ электронного и позитронного излучений также будет равно единице. Для  $\alpha$ -частиц и протонов (с энергией 10 МэВ) ОБЭ в 10 раз выше по сравнению с  $\gamma$ -излучением; ОБЭ нейтронов в зависимости от энергии колеблется в пределах 2,5—10 МэВ.

Биологическую эффективность облучения характеризуют в единицах, называемых б э р а м и. Один бэр равен дозе облучения в радах, умноженной на ОБЭ.

**Предельно допустимые уровни радиации для человека.** Предельно допустимые дозы облучения и важнейшие правила техники безопасности при работе с радиоактивными веществами регламентируются «Санитарными правилами работы с радиоактивными веществами и источниками ионизирующих облучений», которые являются обязательными для всех радиоизотопных работ, проводимых на территории СССР. Согласно «Правилам» годовая доза облучения не должна превышать 5 бэр. Указанная доза не обязательно должна быть равномерной; допускается в течение 13 последовательных недель получать дозу до 3 бэр, однако годовая доза все равно не может быть превышена.

Специальные исследования влияния радиации на возможные генетические последствия для человека показывают, что средняя доза облучения всех людей от момента зачатия до 30 лет не должна превысить 10 бэр; превышение указанной дозы может представить известную угрозу для генетического здоровья человечества. Вот почему Советский Союз ведет упорную борьбу за полное запрещение открытых испытаний ядерного оружия и за регламентирование условий захоронения радиоактивных отходов атомной промышленности. Подробное ознакомление с «Санитарными правилами» и соблюдение требований этих «Правил» является строго обязательным для всех лиц, ведущих работу с радиоактивными веществами.

Следует отметить, что в подавляющем большинстве случаев при использовании радиоактивных веществ в химии и химической промышленности применяются препараты такой активности, излучение которых не может не только превысить, но даже сколь-нибудь приблизиться к предельно допустимой норме. Однако применение радиоактивных изотопов при химических исследованиях часто сопряжено с другой опасностью. Поскольку эти вещества применяются в так называемом «открытом» виде, т. е. химику приходится манипулировать с жидкими, сыпучими или даже газообразными радиоактивными препаратами, возникает опасность при неосторожной работе попадания радиоактивных веществ внутрь организма. В этом случае вредное действие радиоактивных изотопов резко повышается, поскольку многие из изотопов обладают способностью концентрироваться в определенных органах человеческого тела и выводятся из организма очень медленно.

Для предохранения персонала, работающего с радиоактивными веществами, от вредного действия излучения разработаны ряд эффективных мер. При работе с большими активностями от излучения защищаются более толстым слоем поглощающих излучение материалов. В специальных книгах и справочниках содержатся подробные характеристики поглощающей способности различных металлических и неметаллических материалов, а также методы расчета толщины защиты в зависимости от интенсивности и природы излучения.

Кроме защитных экранов, существует еще ряд способов уменьшения уровня облучения. К таким способам относятся дистанционные манипуляторы, позволяющие проводить химические операции без непосредственного контакта с радиоактивным препаратом, специальные герметические устройства и т. п. Описание этих приспособлений содержится во всех лабораторных и методических руководствах для работы с радиоактивными веществами.

**Принципы организации лабораторий и работ с радиоактивными веществами.** Лаборатории, где проводится работа с радиоактивными веществами, в частности с открытыми источниками, в зависимости от активности потребляемых за год радиоактивных веществ подразделяются на лаборатории I, II, III классов. Большинство исследовательских химических работ, где применяются индикаторные (см.

гл. 9) количества изотопов, может быть проведено в лабораториях III класса.

Согласно «Санитарным правилам», все радиоактивные изотопы делятся на четыре группы. К группе А относятся наиболее токсичные радиоизотопы ( $\text{Sr}^{90}$ ,  $\text{Pb}^{210}$ ,  $\text{Ra}^{226}$  и др.); к группе Б — несколько менее токсичные ( $\text{Ca}^{45}$ ,  $\text{Co}^{60}$ ,  $\text{Sr}^{89}$ ,  $\text{I}^{131}$  и др.); к группе В — радиоизотопы средней токсичности ( $\text{P}^{32}$ ,  $\text{S}^{35}$ ,  $\text{Cl}^{36}$ ,  $\text{Fe}^{55(59)}$ ,  $\text{Zn}^{65}$  и др.) и, наконец, к группе Г — малотоксичные ( $\text{T}$ ,  $\text{C}^{14}$ ,  $\text{I}^{115}$ ,  $\text{Ba}^{139}$ ,  $\text{Pb}^{203}$  и др.).

Таблица 12

Допустимые активности на рабочем месте

| Группа изотопа | Класс лаборатории |           |             |
|----------------|-------------------|-----------|-------------|
|                | I                 | II        | III         |
|                | Активность, мкюри |           |             |
| А              | 10                | 0,01—10   | 0,0001—0,01 |
| Б              | 100               | 0,1—100   | 0,001—0,1   |
| В              | 1000              | 1—1 000   | 0,01—1      |
| Г              | 10 000            | 10—10 000 | 0,1—10      |

др.). Активности, с которыми разрешается работа на каждом рабочем месте, в зависимости от класса лаборатории и группы изотопов приведены в табл. 12.

Помещения лаборатории должны быть оборудованы приточной и вытяжной системами вентиляции, причем последняя должна быть снабжена фильтрами для удерживания газообразных радиоактивных веществ и радиоаэрозолей. Помещения лаборатории должны быть строго функциональны (т. е. предназначены для проведения какой-либо одной разновидности работ, например, расфасовки препаратов, работы с высокими активностями, измерений радиоактивности и т. п.) и обеспечивать максимальную радиоочистоту проводимых работ.

Основное оборудование лаборатории — рабочие столы, мебель, вытяжные шкафы и т. п. — должны быть специальной конструкции, отвечающей требованиям техники радиационной безопасности. Оборудование различных типов для радиохимических лабораторий выпускается промышленностью в большом разнообразии.

Каталоги оборудования, приборов для радиоактивных измерений, а также консультации по вопросам организации

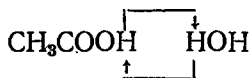
работ с радиоактивными веществами могут быть получены в региональных отделениях Всесоюзного объединения «Изотоп».

### Раздел III

## ПРИМЕНЕНИЕ ИЗОТОПОВ В ХИМИЧЕСКИХ ИССЛЕДОВАНИЯХ

### Глава 9. МЕТОД МЕЧЕННЫХ АТОМОВ

**Реакции обмена. Общие положения.** Если смешать два различных химических соединения, в состав которых входит один и тот же элемент, то в ряде случаев можно ожидать, что будет происходить обратимый переход этого элемента из одного соединения в другое. Так, если слить воду и уксусную кислоту, то можно уверенно утверждать, что атомы водорода из воды будут переходить к уксусной кислоте, в то время как атом водорода из гидроксильной группы уксусной кислоты будет переходить к воде. Действительно, в водных растворах уксусной кислоты существует подвижное равновесие  $\text{CH}_3\text{COOH} + \text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{CH}_3\text{COOH} \cdot \text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{CH}_3\text{COO}^- + \text{H}_3\text{O}^+$ . Очевидно, что катион  $\text{H}_3\text{O}^+$ , все атомы водорода в котором равноценны, присоединяясь к аниону  $\text{CH}_3\text{COO}^-$ , с большей вероятностью отщепляет ион  $\text{H}^+$ , который прежде принадлежал молекуле воды. Поскольку процессы, объединенные приведенной схемой, протекают чрезвычайно быстро ( $\sim 10^{13}$  раз за одну секунду), за очень короткое время уксусная кислота и вода обмениваются атомами водорода, т. е. произойдет процесс, который можно изобразить схемой



Очевидно, что в результате описанного процесса не произойдет ни малейшего изменения физических или химических свойств компонентов системы уксусная кислота — вода и их смесей.

Однако существует множество случаев, когда обмен, подобный описанному, не может быть предсказан с определенностью на основании известных химических свойств компонентов. Так, нельзя априорно утверждать, что будет

происходить обмен атомами водорода между водой и группой  $\text{CH}_3$  в молекуле уксусной кислоты. Между тем, как будет показано далее, наличие или отсутствие обратимого перехода атомов данного элемента между разными соединениями этого элемента может доставить чрезвычайно ценные сведения о химических и физико-химических свойствах соединений, образующих данную химическую систему.

Практически единственным способом, с помощью которого можно получить прямые доказательства наличия или отсутствия обмена между различными соединениями одного элемента, является применение изотопов \*. Так, смешивая  $\text{CH}_3\text{COOH}$  и  $\text{D}_2\text{O}$ , можно получить прямое подтверждение обратимого перехода водорода между уксусной кислотой и водой в результате того, что после разделения смеси на исходные компоненты дейтерий оказывается равномерно распределенным между кислотой и водой, т. е. происходит процесс



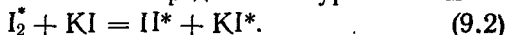
В то же время нетрудно установить, что дейтерий из воды в условиях опыта не перешел в группу  $\text{CH}_3$  и, таким образом, обмен между этими молекулярными группами не протекает.

Для установления факта обмена вовсе не обязательно, чтобы соединения, обмен между которыми изучается, были полными изотопными разновидностями. Протекание обмена может быть установлено и в том случае, если компоненты изучаемой системы крайне мало отличаются по изотопному составу. Так, например, можно установить факт обмена между молекулярным йодом и йодистым калием, смешивая  $\text{I}_2$ , часть атомов в котором замещена радиоактивным изотопом  $\text{I}^{131}$ , с обычным  $\text{KI}$ , атомы йода в котором имеют обычное массовое число 127. Предположим, что для обмена было взято по 0,01 моля компонентов и что в  $\text{I}_2$  замещено на радиоактивный изотоп такое количество атомов йода, которое соответствует скорости радиоактивного распада 1000 расп./мин. Факт обмена между  $\text{I}_2$  и  $\text{KI}$  можно

---

\* В некоторых случаях протекание обмена между разными соединениями одного элемента может быть установлено по особенностям спектров ядерного магнитного резонанса. Однако число элементов, обмен которых может изучаться с помощью ЯМР, невелико и, учитывая чувствительность спектрографов ЯМР, сводится лишь к водороду.

установить по перераспределению радиоактивности между компонентами. Если радиоактивный изотоп обозначить  $I^*$ , то процесс обмена можно представить уравнением



Пользуясь уравнением (7.1) и учитывая, что период полураспада  $I^{131}$  равен 8 суток, можно рассчитать, что указанный уровень радиоактивности будут создавать  $1,4 \times 10^{-17}$  моля  $I_2^{131}$ . Таким образом, в результате перераспределения радиоактивности между  $I_2$  и  $KI$  в каждом из этих соединений будет содержаться по  $1,4 \cdot 10^{-17}$  грамм-атомов  $I^{131}$ , т. е. можно с высокой степенью приближения считать, что и исходный  $I_2$ , и компоненты системы после обмена имеют изотопный состав, не отличающийся от природного.

Уверенность в том, что обмен, зафиксированный с помощью изотопов, протекает и в отсутствие последних, зиждется на далеко идущей аналогии в химических свойствах различных изотопов одного и того же элемента, аналогии, которую, как отмечалось в гл. 2, в абсолютно подавляющем большинстве случаев можно считать тождественностью.

Реакции обмена, примером которых могут служить процессы (9.1), (9.2), не следует смешивать с реакциями изотопного обмена, описанными в гл. 2. Как было показано, реакции изотопного обмена сводятся к изменению соотношения между различными изотопами одного элемента, наступающему вследствие различия масс изотопов, т. е. в результате изотопного эффекта. Описанные же реакции обмена не связаны с изотопным эффектом и протекают независимо от тождества или различия изотопного состава компонентов. Более того, если в результате реакции изотопного обмена вследствие установившегося равновесия изотопный состав компонентов изучаемой системы различен, то при реакциях обмена при достижении равновесия изотопный состав выравнивается\*.

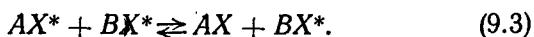
---

\* Точнее говоря, в результате изотопного эффекта будет наблюдаться различие изотопного состава компонентов системы, однако это различие будет тем меньше, чем меньше концентрация изотопа, применяющегося для установления факта обмена. Совершенно очевидно, что в приведенном примере с обменом йода никакими даже сверхчувствительными методами исследования невозможно установить различие изотопного состава компонентов после установившегося равновесия. В тех же случаях, когда концентрация изотопа велика, необходимо вводить поправку на изотопный эффект.

В результате реакций обмена происходит незначительное, но несомненное уменьшение изобарно-изотермического потенциала системы (иначе процесс обмена не имел бы места), причем, поскольку тепловой эффект реакции обмена можно считать равным нулю (приближение, оправдывающееся с точностью, с которой можно пренебречь различием энергии химической связи различных изотопов с одним и тем же элементом), изменение  $\Delta G = \Delta H - T\Delta S$  обусловлено изменением энтропии  $\Delta S$ .

Приведенный материал показывает, что изотопы можно использовать в качестве своеобразных меток, с помощью которых появляется принципиально недостижимая при применении иных методов возможность исследовать поведение химически неразличимых атомов. Подобный вариант применения изотопов получил наименование метода меченых атомов.

**Кинетика реакций обмена.** Представим реакцию обмена в общем виде \*:



Обозначим суммарную концентрацию компонентов через  $[AX] + [AX^*] = a$  и  $[BX] + [BX^*] = b$ . Очевидно, что  $a$  и  $b$  — постоянные величины, поскольку суммарная концентрация компонентов в исследуемой системе остается неизменной. Пусть  $Y_0$  — исходное число меченых молекул  $AX$ ,  $Y$  и  $X$  — соответственно числа меченых молекул  $AX$  и  $BX$  к моменту времени  $t$ . После того, как система достигнет состояния равновесия, число меченых атомов  $X^*$ , находящихся в каждом из компонентов  $AX$  и  $BX$ , станет постоянным и равным соответственно  $Y_\infty$  и  $X_\infty$ , причем, учитывая аналитическую концентрацию компонентов, соблюдается равенство  $X_\infty/b = Y_\infty/a$ , а также  $Y_0 = Y + X = Y_\infty + X_\infty$ .

Если применяющийся для исследования обмена изотоп является радиоактивным, вместо  $X$  и  $Y$ , а также  $Y_0$ ,  $Y_\infty$  и  $X_\infty$  можно подставить пропорциональные им величины скорости радиоактивного распада (скорости счета) или величины удельной активности.

Учитывая, что процесс обмена подчиняется закономерностям реакции первого порядка, нетрудно вывести урав-

---

\* Еще раз обращаем внимание читателя на то, что, хотя уравнение (9.3) и уравнение (2.6), описывающее реакцию изотопного обмена, имеют одинаковую форму, содержание их принципиально различно.

нение, связывающее  $X$  и  $X_\infty$  с  $\tau$ :

$$-r\tau = \frac{ab}{a+b} \ln \left( 1 - \frac{X}{X_\infty} \right), \quad (9.4)$$

где  $r$  — коэффициент пропорциональности, равный в случае единичных концентраций компонентов константе скорости процесса обмена  $k$ , т. е.

$$-k\tau = \ln \left( 1 - \frac{X}{X_\infty} \right) = \ln (1 - F). \quad (9.5)$$

В уравнении (9.5)  $F = \frac{X}{X_\infty}$  — степень обмена, которая увеличивается со временем, а при достижении системой равновесия, когда  $X = X_\infty$ , равна единице.

Из уравнения (9.5) следует, что должна соблюдаться прямолинейная зависимость  $\ln (1 - F)$  от времени обмена (рис. 30), причем прямая проходит через начало координат (прямая 1). Если на практике встречаются случаи, когда указанная зависимость не проходит через начало координат (прямые 2 и 3), это означает, что исследуемый случай обмена осложнен каталитическими процессами либо указывает на неравноценность обменивающихся атомов в одном или в обоих из обменивающихся соединений.

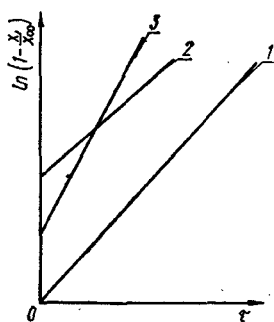


Рис. 30. Изменение степени обмена со временем.

Реакции обмена можно характеризовать теми же термодинамическими параметрами, что и обычные химические реакции. Так, определяя для нескольких температур величины констант скорости обмена из уравнения (9.5), можно найти энергию активации процесса обмена  $E_A$ , а затем, считая, что  $E_A$  равна энтальпии активации  $\Delta H^\ddagger$ , рассчитать энтропию активации процесса обмена  $\Delta S^\ddagger$ .

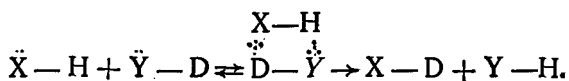
**Механизмы реакций обмена.** Изучение реакций обмена открыло для химии новый громадный класс химических реакций, протекание которых не связано с изменением состава компонентов системы. В основе всех реакций обмена действительно лежат химические процессы, так как переход атомов из одного соединения в другое связан с разрывом и образованием химических связей.



железа  $\text{Fe}^{3+} + \text{Fe}^{2+} \rightleftharpoons \text{Fe}^{2+} + \text{Fe}^{3+}$ , между ферро- и феррицианидами  $\text{Fe}(\text{CN})_6^{4-} + \text{Fe}^*(\text{CN})_6^{3-} \rightleftharpoons \text{Fe}(\text{CN})_6^{3-} + \text{Fe}^*(\text{CN})_6^{4-}$ , между манганатом и перманганатом  $\text{MnO}_4^{2-} + \text{Mn}^*\text{O}_4^- \rightleftharpoons \text{MnO}_4^- + \text{Mn}^*\text{O}_4^{2-}$ .

**Закономерности обмена некоторых элементов.** Обмен водорода. Так как самым распространенным соединением дейтерия является тяжеловодородная вода, большая часть обменных реакций водорода изучалась в системах, одним из компонентов которых была  $\text{D}_2\text{O}$ . Общие закономерности обмена в таких системах были сформулированы А. И. Бродским. Согласно теории А. И. Бродского, обмен водородом между водой и различными водородсодержащими соединениями происходит достаточно легко лишь в тех связях  $\text{Э}-\text{H}$ , где атом элемента Э содержит свободную электронную пару. Схема обмена при этом выглядит следующим образом: дейтерон  $\text{D}^+$ , точнее  $\text{D}_3\text{O}^+$  (всегда имеющийся в воде вследствие процесса автоионизации), присоединяется к молекуле, содержащей связь  $\text{Э}-\text{H}$ , по схеме  $\text{D}^+ + : \text{Э}-\text{H} \rightarrow [\text{D} : \text{Э}-\text{H}]^+ \rightarrow \text{DЭ} + \text{H}^+$ . Как следует из схемы, присоединение сопровождается одновременным уходом  $\text{H}^+$ . Обратимость приведенного процесса и является причиной обмена.

Согласно А. И. Бродскому, обмен между соединениями  $\text{XH}$  и  $\text{YD}$  происходит в реакционном комплексе, образованном через водородную связь:



Действительно, эксперимент показывает, что происходит более или менее быстрый обмен в связях  $-\text{O}-\text{H}$  (кислоты, спирты, фенолы),  $\text{Cl}-\text{H}$ ,  $\text{>N}-\text{H}$  (аммиак, амиды, амины),  $\text{>P}-\text{H}$  (фосфин),  $-\text{S}-\text{H}$  (тиокислоты и т. п.).

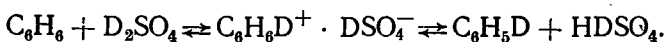
Однако в общем случае и при обычных условиях (температура и давление, близкие к нормальным) не протекает обмен в связи  $\text{C}-\text{H}$ , поскольку атом углерода не обладает свободной электронной парой.

В соответствии с этими представлениями обмен иона аммония с водой протекает не непосредственно, поскольку

азот в аммонии  $\left[ \begin{array}{c} \text{H} \\ \text{H} : \ddot{\text{N}} : \text{H} \\ \text{H} \end{array} \right]^+$  не обладает свободной элек-

тронной парой, а вследствие гидролиза  $\text{NH}_4^+ + \text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \ddot{\text{N}}\text{H}_3 + \text{H}_3\text{O}^+$ , при котором образуется быстро обменивающийся с водой аммиак. Аналогично медленный обмен по гидролизному механизму протекает между водой и аммиаком, координированным во внутренней сфере комплексных аммиаков, например,  $[\text{Co}(\text{NH}_3)_6]\text{Cl}_2$ , в которых свободная электронная пара атома азота расходуется на образование связи металл — азот.

Обмен в связи C—H идет лишь в тех, впрочем, нередко встречающихся случаях, когда значительно нарушается симметрия распределения электронной плотности около атома углерода. Подобное нарушение происходит в системах, где обменивающимся партнером выступает сильный протонодонор (сильная кислота), либо сильный протонакцептор (сильное основание). В этих случаях протекает обмен по ионизационному механизму с промежуточным образованием карбкатионов или карбанионов. Так, например, наблюдается обмен водородом между бензолом и серной кислотой (в условиях, когда не происходит сульфирование бензола), являющийся следствием последовательно и обратимо протекающих процессов:



В то же время бензол обменивается водородом с сильноосновным веществом — аммиаком:



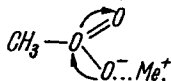
Закономерности обмена в подобных системах были подробно исследованы А. И. Штенштейном. Эти исследования позволили обнаружить кислотные и основные свойства углеводородов и явились чрезвычайно выразительной иллюстрацией положения, согласно которому амфотерность является общим свойством всех химических соединений.

Нарушение симметрии электронной плотности может происходить вследствие сопряжения  $\sigma$ -электронов связи C—H, например, с  $\pi$ -электронами кратных связей. Именно сопряжение является причиной протекающего с заметной скоростью обмена между ацетиленом и водой.

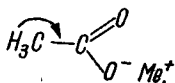
В соответствии с изложенными выше представле-

ниями обмен водородом между водой и уксусной кислотой  $\text{CH}_3\text{COOH}$  идет достаточно быстро лишь в связи  $\text{O—H}$ . Действительно, достигнуть обмена между водородом в группе  $\text{CH}_3$  уксусной кислоты и водой удается лишь в результате многочасового нагревания смеси этих веществ до  $150^\circ \text{C}$ . Однако уксуснокислый свинец обменивается с водой значительно легче, чем уксусная кислота (или уксуснокислый калий). Связано это с тем, что связь  $\text{O—Pb}$  поляризована гораздо меньше, чем связи  $\text{O—H}$  или  $\text{O—K}$ . В уксусно-

кислом свинце сопряжение идет по типу

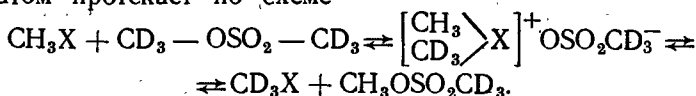


в то время как в уксусной кислоте или ацетатах щелочных металлов сопряжение осуществляется по типу



Известен обмен в связи  $\text{C—H}$ , протекающий по механизму электрофильного замещения. Если в реакции обмена участвуют ароматические соединения, то в ряде случаев можно предполагать, что замещение происходит по ассоциативному механизму через стадию образования промежуточного  $\pi$ -комплекса.

Иногда водородный обмен является следствием перемещения не атомов водорода, а водородсодержащих радикалов. Ряд подобных систем исследовал И. П. Грагеров. Так, например, обмен между галоидалкилом и алкилсульфатом протекает по схеме

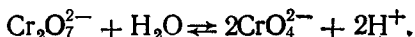
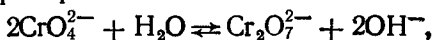


**Обмен кислорода.** Основные закономерности обмена кислорода были установлены А. И. Бродским и его школой.

Характер обмена анионов неорганических кислородных кислот с водой зависит от способности аниона присоединять воду, образуя соответствующую орто-форму. Так, очень быстрый обмен периодатов с  $\text{H}_2\text{O}^{18}$  является следствием обратимого процесса  $\text{IO}_4^- + 2\text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{H}_4\text{IO}_6^-$ . Во всех изученных случаях, где установлен обмен, скорость его увеличивается при переходе от средней соли к кислой, а от кислой — к кислоте, что связано с соответ-

ствующим уменьшением стабильности аниона из-за увеличивающегося действия эффекта контрполяризации протона.

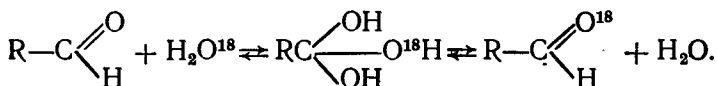
В ряде случаев обмен обусловлен очевидным гидролитическим равновесием, т. е. взаимодействием аниона с водой, как например:



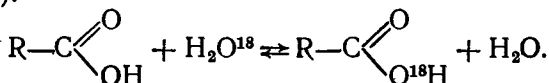
Гидролитическими равновесиями объясняется тот факт, что обмен между водой и анионами слабых кислот происходит гораздо быстрее, чем в случае анионов сильных кислот.

Обмен между водой и молекулярным кислородом  $\text{O}_2$  идет только в присутствии катализаторов (окислы металлов). Обмен безводных окислов с  $\text{O}_2$  происходит во всех случаях при высоких температурах.

Спирты (за исключением тех, гидроксильный водород которых проявляет кислые свойства, как, например, в триарилкарбинолах) не обмениваются кислородом с водой. В противоположность им альдегиды весьма быстро обмениваются кислородом с водой, что связано с образованием орто-форм, в которых связи  $\text{C}-\text{O}$  равноценны:



Карбоновые кислоты обмениваются кислородом с водой весьма медленно, причем механизм обмена может рассматриваться как «этерификация» кислоты водой (Г. П. Милухин):



В соответствии с этим обмен катализируется ионами водорода.

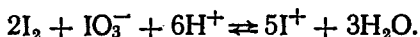
**Обмен галогенов.** Реакции обмена галогенов изучены весьма обстоятельно, что объясняется наличием у трех галогенов весьма удобных для работы радиоактивных изотопов:  $\text{Cl}^{36}$  (период полураспада  $3,08 \cdot 10^5$  лет),  $\text{Br}^{82}$  (35,4 ч) и  $\text{I}^{131}$  (8,04 дня) \*.

\* Наиболее долгоживущий радиоактивный изотоп фтора  $\text{F}^{18}$  имеет весьма малый период полураспада — 109,7 мин.

В большинстве систем типа галогенид — галоген ( $\text{MeX}_n - \text{X}_2$ ) наблюдается весьма быстрый обмен, связанный с образованием полигалогенидов  $\text{MeX}_{n+2}$ . Поскольку образование полигалогенидов связано с поляризующим действием иона  $\text{X}^-$  на молекулу  $\text{X}_2$ , обмен  $\text{X}_2$  с теми галогенидами, связь  $\text{Э}-\text{X}$  в которых ковалентна или малополярна (например,  $\text{CCl}_4$ ,  $\text{SiBr}_4$ ,  $\text{SnCl}_4$ ), либо не протекает вовсе, либо идет весьма медленно.

Характер гомогенного обмена в системах  $\text{MeX}_n - \text{HX}$  (где  $\text{MeX}$  — легколетучий галогенид) также зависит от полярности связи  $\text{Me}-\text{X}$  либо от способности галогенида координировать ион  $\text{X}^-$ . Так,  $\text{PCl}_3$  быстро обменивается с  $\text{HCl}$  по ассоциативному механизму, связанному с образованием  $\text{HPCl}_4$ .

Весьма интересны закономерности обмена между соединениями галогенов, содержащих обменивающийся элемент в различных степенях окисления. В кислородных соединениях галогенов обмен протекает в тех случаях, когда между компонентами системы идет обратимое окислительно-восстановительное взаимодействие. Например,  $\text{I}_2$  обменивается с  $\text{IO}_3^-$  в кислой среде в результате следующего обратимого процесса:



В то же время в системах  $\text{I}_2 - \text{IO}_4^-$  или  $\text{I}^- - \text{IO}_3^-$ , где в соответствии со значениями окислительно-восстановительных потенциалов подобное обратимое взаимодействие при обычных температурных условиях невозможно, обмен не имеет места. Точно так же не идет обмен между  $\text{I}_2$  и  $\text{IO}_3^-$  в нейтральных растворах, где окислительно-восстановительное взаимодействие не может протекать.

Обмен между  $\text{I}_2$  и  $\text{I}_2\text{O}_5$  (в отсутствие растворителя) является следствием образования чрезвычайно нестойкого и легко диспропорционирующего на исходные компоненты промежуточного окисла  $\text{I}_2\text{O}_3$ .

Обмен между  $\text{I}^+$  и  $\text{I}^{3+}$  в кислых растворах протекает по механизму переноса электронов.

**Исследование строения и равноценности связей в химических соединениях.** Метод меченых атомов позволяет в большом числе случаев получить ценные сведения о строении химических соединений и природе связей в них.

Приведем ряд примеров, характеризующих эту область применения метода меченых атомов.

Исследование обмена в системе  $\text{PCl}_5 - \text{Cl}_2$  (в инертном растворителе) показало, что три атома хлора в молекуле пятихлористого фосфора обмениваются с  $\text{Cl}_2$  с иной скоростью, чем остальные два. Из этого факта можно заключить, что расстояния, а следовательно, и энергия связей  $\text{P}-\text{Cl}$  в молекуле  $\text{PCl}_5$  неодинаковы. Таким образом, различное расстояние атомов хлора от центрального атома фосфора, рентгенографически установленное для кристаллического  $\text{PCl}_5$ , сохраняется и в растворах.

Изучение скорости обмена водорода в фенильном кольце, находящегося в орто-положении по отношению к различным заместителям, позволило расположить заместители в ряд по уменьшению их электроотрицательности:  $\text{F} > \text{CF}_3 > \text{OC}_6\text{H}_5 > \text{C}_6\text{H}_5 > \text{N}(\text{CH}_3)_2 > \text{H} > \text{CH}_3$ .

Весьма эффективным представляется применение метода меченых атомов для изучения равноценности связей в химических соединениях.

В свое время в химической литературе велась весьма оживленная дискуссия относительно равноценности связей в продукте присоединения йодидов щелочных металлов к йодной ртути; в зависимости от признания равноценности либо неравноценности связей в молекулах этих соединений их формулы изображали по-разному:  $[\text{HgI}_4]\text{K}_2$  либо  $\text{HgI}_2 \cdot 2\text{KI}$ . Наличие быстрого обмена йода в системе  $\text{HgI}_2 + \text{KI} \rightleftharpoons \text{HgI}^*\text{I} + \text{KI}^*$  позволило установить, что все атомы йода в этом соединении равноценны; в противном случае не происходило бы перераспределения радиоактивности между  $\text{HgI}_2$  и  $\text{KI}$ , а радиоактивный  $\text{HgI}_2^*$ , введенный в систему, после разделения смеси на компоненты полностью сохранял бы свою активность.

Относительно строения перекиси бария существовали разноречивые мнения, которые сводились к признанию

двух основных форм строения этого соединения:  $\text{Ba} \begin{array}{c} \diagup \text{O} \\ \diagdown \text{O} \end{array}$  и

$\text{Ba}=\text{O} \rightarrow \text{O}$ . В первой из них в отличие от второй атомы кислорода равноценны. При проведении реакции  $\text{BaO} + 1/2\text{O}_2^{18} = \text{BaOO}^{18}$  и последующем разложении перекиси выяснилось, что тяжелый кислород равномерно перераспределяется между  $\text{BaO}$  и  $\text{O}_2$ ; это позволило установить равноценность связей в молекуле  $\text{BaO}_2$ .

Неравноценность связей в соединении  $\text{Pb}_2\text{O}_3$  была доказана следующим образом: вначале был проведен синтез  $\text{Pb}_2\text{O}_3$  по схеме  $\text{Na}_2\text{PbO}_3 + \text{Na}_2\text{Pb}^*\text{O}_2 + 2\text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{Pb}^*\text{PbO}_3 + 4\text{NaOH}$ , затем при других концентрационных условиях это соединение разлагалось:  $\text{Pb}^*\text{PbO}_3 + 4\text{NaOH} \rightarrow \text{Na}_2\text{PbO}_3 + \text{Na}_2\text{Pb}^*\text{O}_2 + 2\text{H}_2\text{O}$ , в результате чего выяснилось, что вся радиоактивность осталась в плюмбите и не перешла в плюмбат. Это дало основание считать изучаемое кислородное соединение плюмбатов свинца (II).

Весьма убедительно была доказана неравноценность атомов серы в тиосульфате. Вначале был проведен синтез  $\text{SO}_3^{2-} + \text{S}^* \rightarrow \text{S}^*\text{SO}_3^{2-}$ , в результате которого был получен тиосульфат, меченый радиоактивной серой. При разложении тиосульфата  $\text{S}^*\text{SO}_3^{2-} + 2\text{H}^+ \rightarrow \text{SO}_2 + \text{S}^* + \text{H}_2\text{O}$  выяснилось, что вся радиоактивность осталась в элементарной сере; переход радиоактивности в сульфитную серу не был обнаружен.

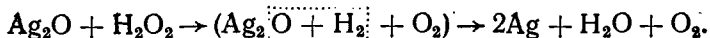
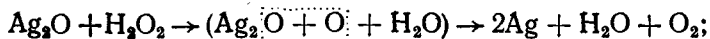
Применение метода меченых атомов позволяет в ряде случаев уловить весьма тонкие различия в строении соединений. Так, в результате синтеза  $(\text{CH}_3)_3\text{N} + \text{C}^*\text{H}_3\text{I} \rightarrow (\text{CH}_3)_3(\text{C}^*\text{H}_3)\text{NI}$ , а затем разложения образовавшегося йодистого тетраметиламмония на исходные компоненты  $(\text{CH}_3)_3(\text{C}^*\text{H}_3)\text{NI} \rightarrow (\text{CH}_3)_3\text{N} + \text{C}^*\text{H}_3\text{I}$  было установлено, что одна из метильных групп в  $(\text{CH}_3)_4\text{NI}$  отличается от трех остальных.

**Применение метода меченых атомов для исследования механизмов химических реакций.** Несомненно, что успехи тех разделов неорганической и органической химии, которые посвящены механизмам химических процессов, в значительной степени объясняются широким распространением в последние десятилетия в практике химических исследований метода меченых атомов. Здесь будут проиллюстрированы возможности метода меченых атомов в приложении к проблеме механизмов реакций.

**Неорганические реакции.** Одним из основных вопросов, которые приходится решать при изучении механизма неорганических реакций, является вопрос об участии определенных частей молекул реагирующих веществ в образовании того или иного продукта реакции.

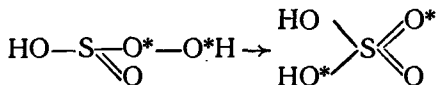
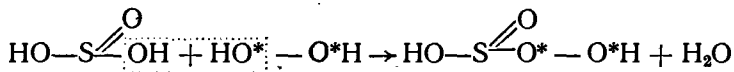
Восстановление окиси серебра (а также других окислителей, например,  $\text{MnO}_4^-$ ,  $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$ ) перекисью водорода может

быть представлено двумя схемами:



В случае справедливости первого механизма кислород, выделяющийся при реакции, образуется наполовину из молекулы  $\text{Ag}_2\text{O}$  и наполовину из молекулы  $\text{H}_2\text{O}_2$ , в то время как вода целиком происходит из перекиси водорода. По второму механизму, кислород полностью происходит из перекиси, а кислород воды — из окиси серебра. Применение для проведения исследуемой реакции перекиси водорода, меченной  $\text{O}^{18}$ , однозначно указало, что восстановление протекает по второй из приведенных схем, так как изотопная метка содержалась только в  $\text{O}_2$ , но не в воде.

Особенности реакции образования серной кислоты из сернистой при окислении последней перекисью водорода были выяснены также с применением тяжелого кислорода. Было показано, что  $\text{H}_2\text{O}_2$  передает сернистой кислоте при окислении оба атома кислорода, хотя по реакции  $\text{H}_2\text{SO}_3 + \text{H}_2\text{O}_2 \rightarrow \text{H}_2\text{SO}_4 + \text{H}_2\text{O}$  на окисление сернистой кислоты должен идти лишь один атом кислорода из  $\text{H}_2\text{O}_2$ . Этот факт позволил установить, что процесс окисления протекает по следующей цепочке превращений, одним из звеньев которой является промежуточное образование надсернистой кислоты:



Механизм реакции термического разложения азотнокислого аммония  $\text{NH}_4\text{NO}_3 \rightarrow \text{N}_2\text{O} + 2\text{H}_2\text{O}$  был определен введением изотопной метки ( $\text{N}^{15}$ ) в катион  $\text{NH}_4^+$ . Изотопный анализ продуктов реакции показал, что вся образующаяся в результате реакции закись азота содержит изотопную метку, т. е. образуются молекулы  $\text{N}^*\text{NO}$ , а не  $\text{N}_2\text{O}$  и  $\text{N}_2^*\text{O}$ . Таким образом, в образующейся закиси азота один атом N происходит из аммония, а второй — из нитрат-иона; предположение, согласно которому молекулы  $\text{N}_2\text{O}$  об-

разуются независимо из  $\text{NH}_4^+$  и  $\text{NO}_3^-$  на основании этого эксперимента было опровергнуто.

**Таутомерные превращения.** Метод меченых атомов позволяет в ряде случаев однозначно устанавливать наличие или отсутствие таутомерных превращений. Так, наличие быстрого водородного обмена ацетона с водой указывает на (известное, разумеется, и раньше) наличие примеси некоторого количества энольной формы в ацетоне. Действительно, в соответствии с закономерностями водородного обмена, описанными ранее, кетонная форма  $\text{CH}_3-\text{CO}-\text{CH}_3$ , в которой водород находится лишь в связи  $\text{C}-\text{H}$ , не может обменивать свой водород с водой. В то же время энальная форма  $\text{CH}_3-\text{C}(\text{OH})=\text{CH}_2$  быстро обме-

нивает водород по связи  $\text{OH}$ . Поскольку существует весьма подвижное равновесие кетон  $\leftrightarrow$  энол (т. е. обратимые превращения, многократно совершающиеся за весьма малый промежуток времени), все шесть атомов водорода быстро обмениваются с водой.

С помощью дейтерообмена была установлена имеющая большое значение для объяснения свойств многих важных фосфорорганических соединений таутометрия фосфорноватистой кислоты  $\text{H}_3\text{PO}_2$ . Было найдено, что фосфорноватистая кислота быстро обменивает все три атома водорода с водой. Поскольку в данном случае обмен в связи  $\text{P}-\text{H}$  не может протекать, то в обычно приписываемой этой кислоте

форме  $\begin{array}{c} \text{H} \\ \diagup \\ \text{P} \\ \diagdown \\ \text{H} \end{array} \begin{array}{l} \diagup \text{OH} \\ = \text{O} \end{array}$  должен был бы обмениваться лишь

один атом водорода. В таутомерной же форме  $\text{H}-\text{P}(\text{OH})_2$  действительно должны обмениваться все три атома (два по связи  $\text{O}-\text{H}$  и третий — в результате присоединения протона по свободной электронной паре).

В то же время фосфористая кислота  $\text{H}_3\text{PO}_3$  обменивает с водой лишь два атома водорода, что указывает на существование только одной формы  $\text{H}-\text{P}(\text{OH})_2$ ; если бы

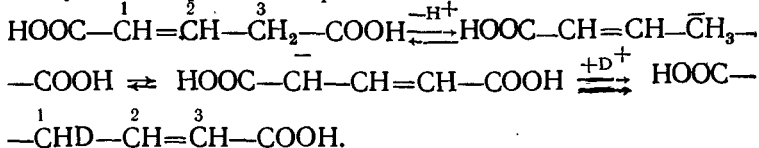
существовала таутомерная форма этой кислоты  $P(OH)_3$ , протекал бы быстрый обмен всех трех атомов водорода.

Аналогично быстрый обмен лишь одного атома водорода в муравьиной кислоте свидетельствует об отсутствии таутомерного равновесия  $H-C \begin{matrix} \nearrow OH \\ \searrow OH \end{matrix} \rightleftharpoons C \begin{matrix} \nearrow OH \\ \searrow OH \end{matrix}$ , которое мож-

но было бы предполагать на основании существования ряда органических производных обеих форм.

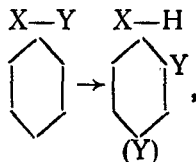
Метод меченых атомов позволяет обнаруживать существование криптотаутомерных, т. е. химически неразличимых форм. Примером изучения криптотаутомерии с помощью дейтерообмена может служить глутаконовая

кислота  $\begin{matrix} O \\ \parallel \\ OH \end{matrix} C - \overset{1}{CH} = \overset{2}{CH} - \overset{3}{CH_2} - \begin{matrix} O \\ \parallel \\ OH \end{matrix} C$ . Обмен водорода на дейтерий (при смешивании глутаконовой кислоты с  $D_2O$ ) в связях  $\overset{1}{C}-H$  и  $\overset{3}{C}-H$  свидетельствует о протекании следующих обратимых процессов:



**П е р е г р у п п и р о в к и.** Реакции перегруппировок относятся к процессам, механизм и особенности которых весьма часто и действенно исследуются с помощью меченых атомов.

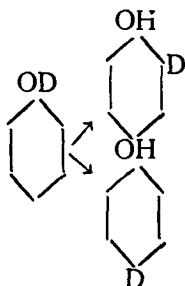
К распространенному случаю перегруппировок в ароматическом кольце относятся реакции, которые можно представить общей схемой



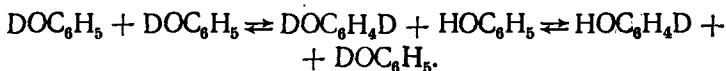
т. е. процесс перегруппировки связан с перемещением молекулярной группировки (атома)  $Y$  в орто- или пара-положение; при этом на место  $Y$  приходит атом водорода из соответствующего положения ароматического кольца.

Простейшим случаем подобной перегруппировки сле-

дует считать обратимый переход водорода из гидроксильной группы фенола в орто- или пара-положения ароматического кольца. Очевидно, что протекание этого процесса может быть установлено лишь с применением изотопной метки — дейтерия:

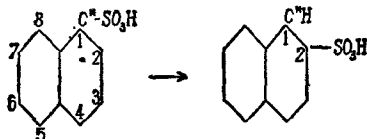


Кинетические исследования этого процесса показали, что реакция обмена протекает по второму порядку, таким образом, обмен проходит по межмолекулярному механизму:



Примером более сложного случая перегруппировки, исследованной с помощью метода меченых атомов, может служить переход аллилфенилового эфира в аллилфенол:  $\text{C}_6\text{H}_5\text{OC}_3\text{H}_5 \rightarrow \text{HOC}_6\text{H}_4\text{C}_3\text{H}_5$ . Проведение этой реакции в присутствии 3,5-дейтерофенола показало, что продукт реакции не содержит дейтерия, а перегруппировка осуществляется по внутримолекулярному механизму.

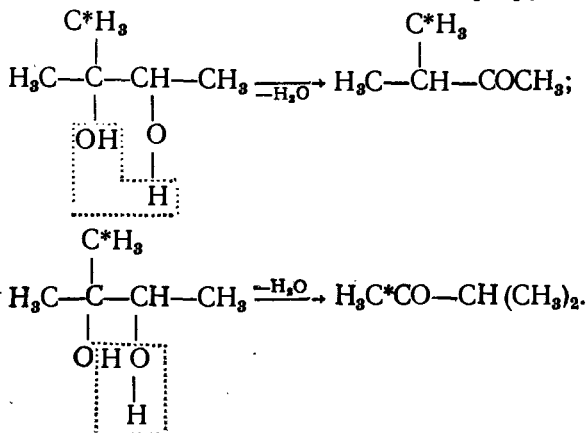
Важные заключения о механизме перегруппировки 1-сульфонафтоикислоты были получены с помощью индикации этого соединения радиоуглеродом в положении 1. Если перегруппировка протекает по внутримолекулярному механизму, в результате реакции должна образоваться 2-сульфокислота, меченная радиоуглеродом в положении 1:



Если же перегруппировка протекает по межмолекулярному механизму, связанному с промежуточным образованием нафталина, то вследствие одинаковой вероятности

сульфирования нафталина по любому из равноценных положений 2, 3, 6 и 7 должна образоваться смесь 2-нафтол-сульфокислот, меченных радиоуглеродом в положениях 1, 4, 5 и 8. Исследование положения изотопной метки в продукте реакции показало, что перегруппировка протекает по межмолекулярному механизму.

Однозначное суждение о механизме пинаколиновой перегруппировки было получено также с применением радиоуглерода. Возможны два механизма перегруппировки:

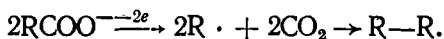


Окисляя продукт реакции (например, йодноватистой кислотой), можно определить, по какому из механизмов протекает эта перегруппировка. Так как окислению подвергается лишь  $\text{CH}_3$  — группа, связанная с карбонильной группой, то выделяющийся  $\text{CO}_2$  в случае справедливости первой схемы не должен быть радиоактивным. Согласно второй схеме, весь радиоактивный углерод, содержащийся в исходном соединении, будет находиться в форме  $\text{CO}_2$ .

Близко по своей природе к реакциям перегруппировок примыкают реакции изомеризации, например, многочисленные процессы изомеризации углеродов в присутствии галогенидов алюминия. Применение метода меченых атомов позволило изучить механизм многих реакций изомеризации. Так, проведение изомеризации *n*-бутана в *изо*-бутан с катализатором  $\text{AlCl}_3$  в присутствии либо молекулярного трития, либо хлористого водорода, меченного тритием, показало, что в этой реакции важное участие принимает  $\text{HCl}$ , являющийся переносчиком водорода.

**Гомолитические реакции.** Как известно, гомолитические реакции сопровождаются разрывом электронных пар в связях молекул исходных компонентов. Таким образом, промежуточные продукты взаимодействия часто представляют собой радикалы. В связи с этим одним из действенных методов исследования подобных реакций в последние годы стал метод электронного парамагнитного резонанса. Метод меченых атомов наряду с ЭПР относится к основным методам исследования гомолитических реакций.

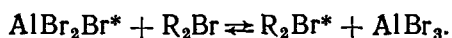
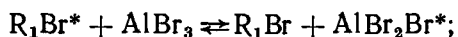
С помощью изотопной метки дейтерием было доказано, что в электрохимическом синтезе Кольбе (образование углеводородов при электролизе водных растворов солей алифатических карбоновых кислот) растворитель участия не принимает. Так, при электролизе раствора уксуснокислого калия обычного состава в тяжеловодородной воде выделяется этан обычного изотопного состава, в то время как при электролизе раствора  $\text{CD}_3\text{COOK}$  образуется  $\text{C}_2\text{D}_6$ . Таким образом, можно считать, что образование углеводородов в реакции Кольбе является результатом прямого соединения двух радикалов:



Гомолитические реакции могут протекать как по свободнорадикальному (т. е. связанному с переходом промежуточных соединений, образующихся в результате взаимодействия компонентов реакции, в состояние кинетически независимых частиц), так и по несвободнорадикальному механизмам. Применение метода меченых атомов позволяет в ряде случаев сделать выбор между этими механизмами. Так, при термическом разложении перекиси бензоила  $\text{C}_6\text{H}_5\text{CO}-\text{O}-\text{O}-\text{COC}_6\text{H}_5$  либо фоторазложения йодбензола  $\text{C}_6\text{H}_5\text{I}$ , растворенных в дейтеробензоле, концентрация дейтерия в растворителе снижается по мере протекания реакции. Это объясняется образованием бензола обычного изотопного состава из фенильных радикалов, возникающих при распаде перекиси бензоила или йодбензола. Таким образом, эти реакции протекают по свободнорадикальному механизму.

**Гетеролитические реакции.** Реакции, протекание которых связано с поляризацией связей в молекулах компонентов, называются гетеролитическими. В органической химии различают гетеролитические реакции нуклеофильного и электрофильного замещений.

Интересным примером применения изотопной индикации для изучения механизма реакций нуклеофильного замещения может служить обмен брома между бромистым этилом и бромистым этиленом (либо бромистым изоамилем и бромформом), протекающий в присутствии бромистого алюминия и не идущий в отсутствие этого катализатора. Каталитическое действие бромистого алюминия объясняется протеканием следующих последовательно идущих реакций:



Метод меченых атомов позволил изучить механизм многих реакций нуклеофильного замещения, протекающих с образованием так называемых карбониевых ионов. Так, при гидролизе третичного йодистого бутила в тяжелой водородной воде дейтерий переходит в группы  $CH_3$ . Связано это с тем, что в процессе гидролиза образуется карбониевый катион  $(CH_3)_3C^+$ , который способен обмениваться водородом с водой.

Роль образования промежуточных соединений в реакциях электрофильного замещения может быть проиллюстрирована на примере обмена ртути между бензилмеркурбромидом и бромистой ртутью в присутствии диэтиламина. В отсутствие амина обмен не идет, что связано с образованием комплексов диэтиламина с компонентами реакции.

**Реакции этерификации и гидролиза.** Применение меченых атомов для исследования механизма реакций этерификации и гидролиза является классическим примером применения этого метода для изучения механизмов химических реакций вообще.

Можно представить два механизма реакции этерификации (или, рассматривая этот почти всегда обратимый процесс протекающим в обратном направлении, реакции гидролиза). Согласно первому из них, кислород воды, образующийся при этерификации, происходит из спирта:



согласно второму механизму, кислород воды происходит из кислоты:



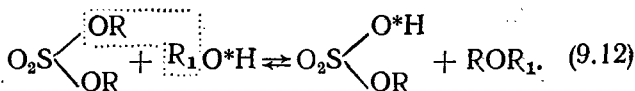
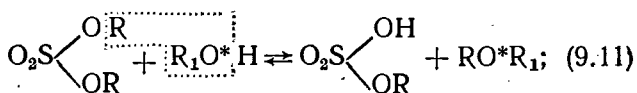
Очевидно, что, пометив тяжелоокислородной меткой, например, спирт, можно сделать однозначный выбор одного из этих механизмов.

Польяни и Сабо, проведя реакцию омыления уксусноамилового эфира тяжеловодородной водой, установили справедливость механизма (9.10). Этот механизм был подтвержден для многих реакций этерификации или гидролиза, однако более детальное исследование показало, что в зависимости от природы кислоты и спирта реакция может протекать и по механизму (9.9), а в ряде случаев — и по обоим механизмам одновременно. Так, гидролиз уксуснотрифенилметилового эфира  $\text{CH}_3\text{COOC}(\text{C}_6\text{H}_5)_3$  протекает по механизму (9.9).

В ряде случаев механизм зависит от кислотности среды. Кислый фталат 1, 2, 2, 2-тетрафенилэтилового спирта  $\text{HOOC}-\text{C}_6\text{H}_4-\text{COOCH}(\text{C}_6\text{H}_5)-\text{C}(\text{C}_6\text{H}_5)_3$  в щелочной среде гидролизуеться по механизму (9.10), а в кислой — по механизму (9.9). Гидролиз метилфосфата в щелочном растворе протекает по схеме (9.10), в кислом — по обоим приведенным схемам.

С помощью метода меченых атомов исследования механизмы ряда схожих с реакцией этерификации процессов. Было показано, что реакция перэтерификации (алкоголиза) сложного эфира идет по схеме:  $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{COO}^{18}\text{C}_2\text{H}_5 + \text{C}_4\text{H}_9\text{OH} = \text{CH}_3\text{CH}_2\text{COOC}_4\text{H}_9 + \text{C}_2\text{H}_5\text{O}^{18}\text{H}$ . Аналогично протекает реакция ацидолиза сложных эфиров.

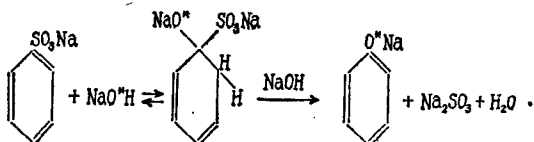
По одному из двух возможных механизмов может протекать реакция образования простого эфира при взаимодействии диалкилсульфата со спиртом:



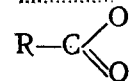
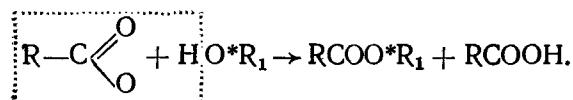
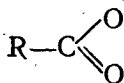
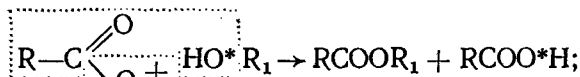
Применение для реакции спирта, меченного тяжелым кислородом, показало, что реакция идет по механизму (9.11).

С помощью тяжелого кислорода был установлен механизм весьма важной в практическом отношении реакции щелочного плавления арилсульфокислот, являющейся

основным методом промышленного получения фенолов. Если провести реакцию с едким натром, меченным  $O^{18}$ , можно установить, что вся изотопная метка переходит в кислород фенолята. Это позволяет предположить следующий механизм:



Индикация тяжелым кислородом позволила подробно исследовать механизм реакций образования сложных эфиров при взаимодействии ангидридов карбоновых кислот со спиртами. Как в большинстве описанных выше случаев, возможны два механизма этого процесса:



Исследование этой реакции на примере системы уксусный ангидрид — этанол указало на справедливость второй из приведенных схем.

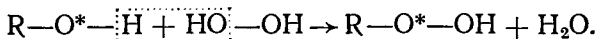
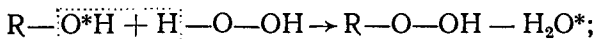
**О к с и л и т е л ь н о - в о с с т а н о в и т е л ь н ы е р е а к ц и и.** В химической литературе описано много реакций окисления-восстановления, механизм которых был изучен с помощью метода меченых атомов.

При окислении формальдегида перекисью водорода (в щелочной среде)  $2\text{НСОН} + \text{H}_2\text{O}_2 = 2\text{НСООН} + \text{H}_2$  выделяющийся водород может происходить либо из перекиси водорода, либо из формальдегида, либо из окислителя и восстановителя одновременно. Проведение реакции с  $\text{D}_2\text{O}_2$  показало, что выделяющийся водород имеет нормальный

изотопный состав и, таким образом, полностью происходит из формальдегида.

Переход атомов кислорода в реакциях окисления-восстановления во многих случаях изучался с помощью индикации  $O^{18}$ .

Так, реакция образования органической перекиси при окислении спирта перекисью водорода может идти по двум механизмам, выбор между которыми может быть сделан, если проводить реакцию со спиртом, меченным  $O^{18}$ :

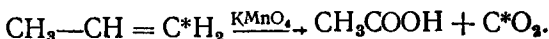


Поскольку тяжелый кислород после реакции полностью переходит в воду, справедливой оказывается первая схема.

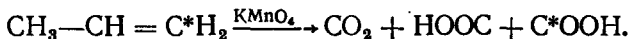
В реакциях окисления неорганических соединений в водных растворах было установлено, что происходит непосредственный, без участия воды, переход кислорода. Например, при окислении сульфита с помощью  $MnO_2^{18}$  весь тяжелый кислород переходит в  $SO_4^{2-}$ , не разбавляясь кислородом воды.

Судьба отдельных частей молекулы органического соединения при реакции окисления может быть прослежена с помощью радиоуглерода.

Так, окисление пропилена, меченного  $C^{14}$  в положении 1, позволило установить, что основное направление реакции связано с окислением концевой группы  $CH_2 =$ :

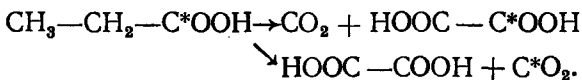


При окислении пропилена наблюдается побочный процесс образования щавелевой кислоты, который протекает по следующей схеме:



Соотношение активностей, определенных в  $CO_2$  и щавелевой кислоте, позволило точно определить выход продуктов каждой из реакций.

Применение радиоуглерода позволило установить, что окисление пропионовой кислоты идет по двум механизмам:



Вклад каждого из этих механизмов зависит от щелочности среды.

**Биохимические процессы.** Метод меченых атомов чрезвычайно широко применяется для изучения последовательности и механизмов многих биохимических процессов, протекающих как в живом организме, так и в изолированных тканях и клетках.

Так, одна из основных химических реакций живой природы, фотосинтез  $6\text{CO}_2 + 6\text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{C}_6\text{H}_{12}\text{O}_6 + 6\text{O}_2 - 112\,469 \text{ кДж}$ , была подробно изучена с помощью тяжелого кислорода и радиоуглерода; роль промежуточных соединений, образующихся в организме в процессе протекания реакции фотосинтеза, изучалась с помощью радиофосфора.

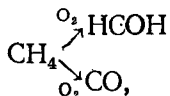
Исследование позволило установить, что выделяющийся в результате фотосинтеза кислород происходит полностью из воды, а не из  $\text{CO}_2$ . Поскольку в тех случаях, когда реакция фотосинтеза проходит с участием  $\text{C}^{14}\text{O}_2$ , радиоактивным становится хлорофилл, можно утверждать, что хлорофилл является не только аккумулятором энергии процесса фотосинтеза, но и принимает непосредственное участие в этом процессе.

Меченые атомы позволили установить характер и природу многих протекающих в живом организме обменных процессов, рассмотрение которых находится вне круга проблем этой книги.

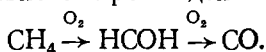
**Изотопно-кинетический метод исследования механизмов химических реакций.** Изотопно-кинетический метод, идея, обоснование и разработка которого принадлежат советскому ученому М. Б. Нейману, позволяет определять природу и относительную концентрацию промежуточных соединений, образующихся при реакции, а также кинетические характеристики основной и промежуточной реакций.

Рассмотрим идею метода на примере изучения механизма и кинетических особенностей реакции окисления метана. Основными продуктами окисления метана являются формальдегид и окись углерода. Образование двух продуктов может быть следствием:

а) независимого протекания двух процессов



б) последовательного прохождения реакций



В реакционную смесь вводился формальдегид, меченый радиоуглеродом, и определялась радиоактивность продуктов реакции. При этом оказалось, что удельная активность формальдегида непрерывно уменьшается, в то время как удельная активность окиси углерода вначале возрастает, а затем также уменьшается. Графически изменение активности как функция времени представлено на рис. 31. Поскольку обмен радиоуглеродом между НСОН и СО не протекает (либо проходит за время, во много раз превышающее время проведения процесса), переход радиоактивной метки из НСОН в СО однозначно указывает, что окись углерода образуется из формальдегида по второй схеме. Решение кинетических уравнений, выведенных М. Б. Нейманом, показывает, что в том случае, если СО полностью образуется из формальдегида, максимум удельной активности СО должен лежать на кривой удельной активности НСОН, что и наблюдается в действительности. Понижение удельной радиоактивности СО после достижения ею максимального значения связано с непрерывным образованием новых порций СО, уменьшающих удельную активность СО, образовавшуюся при однократно введенной активности.

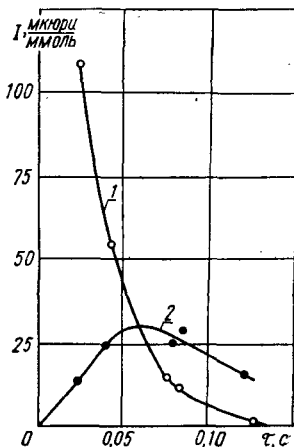


Рис. 31. Изменение удельной активности формальдегида (1) и окиси углерода (2) при окислении метана.

Изотопно-кинетический метод позволяет определять не только природу, но и скорость образования неустойчивых промежуточных продуктов реакции.

## Глава 10. ПРИМЕНЕНИЕ РАДИОАКТИВНЫХ ИЗОТОПОВ В АНАЛИТИЧЕСКОЙ ХИМИИ

Применение радиоактивных изотопов для аналитических определений обусловлено как высокой чувствительностью радиометрических измерений, позволяющих

обнаруживать ничтожнейшие в весовом отношении количества радиоактивных веществ, так и их простотой, сочетающейся с относительно высокой точностью. Стабильные изотопы из-за недостаточной чувствительности измерений для аналитических методик применяются крайне редко.

**Определение элементов по их естественной радиоактивности.** То обстоятельство, что радиоактивность любого соединения естественного радиоактивного элемента (учитывая поправку на самопоглощение в образце) прямо пропорциональна содержанию элемента, широко используется для определения содержания естественных радиоактивных элементов, обладающих достаточно четко выраженными радиоактивными свойствами (т. е. преимущественно тяжелых элементов с  $Z > 83$ ).

Общим приемом в данном случае является построение калибровочных зависимостей скорости счета от содержания элемента (причем для того, чтобы избежать необходимости введения поправок на самопоглощение, желательно измерять во всех случаях образцы одних и тех же формы и веса). В тех случаях, когда радиоактивный элемент образует при распаде продукты, обладающие таким же типом радиоактивности и с близкой энергией распада (что в случае тяжелых радиоактивных элементов встречается нередко), существуют описанные в специальной литературе способы, позволяющие вести раздельное радиометрическое определение каждого из этих элементов.

Из естественных радиоактивных элементов середины периодической системы достаточно простые радиометрические методики определения разработаны лишь для калия. Поскольку содержание естественного радиоактивного изотопа  $K^{40}$  в природном калии всегда строго постоянно, радиоактивность любого препарата калия пропорциональна содержанию калия. Это обстоятельство широко используется для простого, быстрого и достаточно надежного определения калия во многих индивидуальных соединениях и сложных смесях. Уместно напомнить, что обычные химические методы анализа калия весьма трудоемки.

**Определение элементов с помощью радиоактивных реагентов.** Широкое распространение в лабораторной практике препаратов естественных и искусственных радиоактивных элементов позволяет, используя соединения какого-либо радиоэлемента в качестве осадителя, получать радиоактивные осадки практически каждого из элементов. Так, с по-

мощью радиоизотопа свинца можно получить радиоактивные осадки хромата, сульфата и т. д., с помощью радиоизотопа серебра — радиоактивные осадки галогенидов, с помощью радиосеры — радиоактивные осадки сульфата бария, свинца и т. п.

В этом варианте весового анализа определение ведется следующим образом. К раствору, содержащему определяемый элемент, добавляют радиоактивный осадитель с известной удельной активностью  $q_d$ . Образовавшийся осадок отделяют и определяют его радиоактивность  $I$ , выражаемую через скорость распада (например, в расп./мин). Очевидно, что количество элемента

$$g = \frac{I}{q_d}. \quad (10.1)$$

Осаждение можно вести также определенным объемом  $v_1$  раствора реагента с известной объемной активностью  $q_v$  (т. е. определенным числом расп./мин, приходящихся на 1 мл раствора), прибавляемым к определенному объему  $v_2$  анализируемого раствора. Определяют скорость счета  $I$  1 мл фильтрата, образовавшегося после отфильтровывания выпавшего осадка. Количество анализируемого элемента, определяемого в этом варианте по уменьшению радиоактивности фильтрата по сравнению с радиоактивностью исходного реагента,

$$g = \frac{q_v v_1 + I (v_1 + v_2)}{q_d}. \quad (10.2)$$

Этот радиометрический вариант весового анализа обладает несомненными преимуществами перед обычными вариантами; применение его не сопряжено с необходимостью взвешивания, а следовательно, со всеми, как правило, длительными манипуляциями по отмывке осадка от посторонних примесей, доведению его до постоянной массы и т. п.

**Метод изотопного разбавления.** На применении изотопной индикации основан специфический метод анализа, называемый изотопным разбавлением. Разберем особенности метода на конкретном примере.

Предположим, что требуется определить концентрацию сульфата в растворе. Исходным реактивом для анализа такого раствора будет раствор сульфата, меченный радиоизотопом серы  $S^{35}$ , причем удельная активность исходного раствора известна. В абсолютно подавляющем большинстве

случаев для расчетов можно оперировать величиной относительной удельной активности — в данном случае скоростью радиоактивного распада в расп./мин, соответствующей определенному массовому количеству сульфата, например, осадку, образующемуся при приливании к исходному раствору 10 мл 0,1 *n* раствора Ва (NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>.

Если прибавить определенный объем анализируемого раствора, содержащего *x* молей (граммов) сульфата, к определенному объему исходного раствора, содержащего *g* молей (граммов) сульфата, то первоначальная удельная активность, пропорциональная скорости счета исходной пробы (полученной при приливании определенного объема осадителя) *I*<sub>0</sub>, уменьшится до величины *I*. Нетрудно показать, что

$$x = g \left( \frac{I_0}{I} - 1 \right). \quad (10.3)$$

Выражение (10.3) является общим уравнением метода изотопного разбавления. Очевидно, что удельная активность может определяться различными методами: осаждением (как в приведенном примере), экстрагированием определенного количества определяемого элемента, отгонкой и т. п.

Для определения погрешностей метода изотопного разбавления продифференцируем уравнение (10.3):

$$dx = \left( \frac{I_0}{I} - 1 \right) dg + g \left( \frac{dI_0}{I} - \frac{I_0}{I^2} dI \right). \quad (10.4)$$

Здесь *dg* — абсолютная погрешность в приготовлении исходного раствора. Поскольку обычно приготовление раствора может быть проведено с высокой точностью, значительно превышающей точность радиоактивных измерений, можно принять, что *dg* = 0. Учитывая это и переходя к конечным приращениям, получим выражение для относительной ошибки Δ*x* определения с помощью метода изотопного разбавления:

$$\frac{\Delta x}{x} = \frac{\Delta I_0}{I_0 - I} + \frac{I_0 \Delta I}{I(I_0 - I)} = \frac{I_0}{I_0 - I} \left( \frac{\Delta I_0}{I_0} - \frac{\Delta I}{I} \right). \quad (10.5)$$

Здесь Δ*I*<sub>0</sub> и Δ*I* — абсолютные случайные, а  $\frac{\Delta I_0}{I_0}$  и  $\frac{\Delta I}{I}$  — относительные ошибки измерения скорости радиоактивного распада.

Применение именно радиоактивных изотопов не является обязательным для метода изотопного разбавления. Очевидно, что, определяя исходную и конечную концентрации стабильного изотопа, можно также определить содержание анализируемого элемента. Однако метод изотопного разбавления, основанный на определении концентрации стабильных изотопов, значительно уступает в эффективности методу, основанному на измерениях радиоактивности, поскольку последние, как правило, нетрудоемки и относительно точны. Поэтому стабильные изотопы в методе изотопного разбавления применяются весьма редко, например, для прямого определения кислорода в органических соединениях, которое не может быть проведено методами обычного химического анализа.

Существует вариант рассматриваемого метода, называемый обратным изотопным разбавлением. Сущность метода состоит в прибавлении к смеси соединений различных радиоизотопов определенного количества стабильного соединения анализируемого элемента. Выделяя этот элемент и сравнивая опытную удельную активность с исходной, можно рассчитать количество радиоэлемента в исходной смеси. Этот метод применим в тех случаях, когда определяемый элемент находится в смеси в весьма малых количествах, причем добавляемый нерадиоактивный элемент играет в данном случае роль носителя.

**Радиометрическое титрование.** Принцип радиометрического титрования основан на скачкообразном изменении радиоактивности анализируемого раствора в точке эквивалентности. Радиоактивность раствора создается введением радиоактивной метки либо в анализируемый раствор, либо в титрант. Изменение радиоактивности раствора является следствием уменьшения концентрации радиоизотопного индикатора вследствие выпадения осадка, экстрагирования и т. п. Существуют несколько вариантов радиометрического титрования.

**Осадительное титрование.** Подбирая соответствующий осадитель, можно перевести в труднорастворимый осадок практически любой химический элемент. Поэтому радиометрическое титрование, связанное с образованием осадка, может быть отнесено к универсальным методам анализа.

В зависимости от объекта радиоизотопной индикации возможны три основных типа осадительного титрования

(рис. 32): 1) меченное радионуклидом соединение титруется нерадиоактивным титрантом; кривая радиометрического титрования при этом имеет вид, изображенный на рис. 32, а; 2) нерадиоактивное соединение титруется титрантом, содержащим радионуклидную метку (рис. 32, б); 3) меченное соединение титруется меченым же титрантом (рис. 32, в).

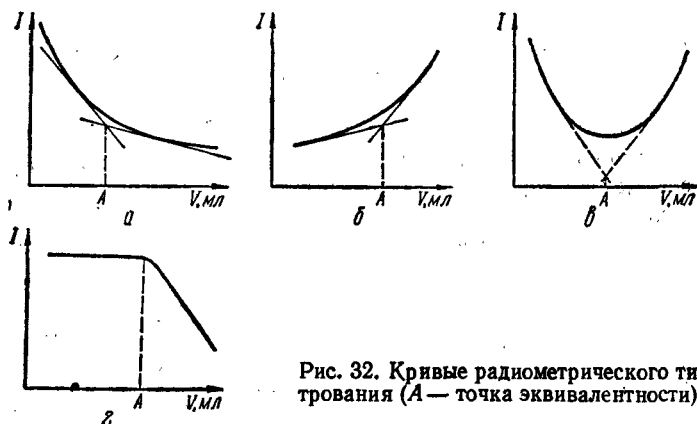


Рис. 32. Кривые радиометрического титрования (А — точка эквивалентности).

То обстоятельство, что в точках эквивалентности радиоактивность раствора не равна нулю, объясняется большей или меньшей растворимостью любого осадка.

Радиоактивные индикаторы в радиометрическом титровании делятся на изотопные и неизотопные. К первым относятся изотопы определяемого элемента либо изотопы элемента, образующего с определяемым элементом труднорастворимое соединение. К неизотопным индикаторам относятся радионуклиды, которые не входят в состав соединений, принимающих непосредственное участие в аналитической реакции. При этом неизотопные индикаторы подразделяются на *и з о м о р ф н ы е*, т. е. изоморфно осаждающиеся с образующимся в результате аналитической реакции осадком, и *н е и з о м о р ф н ы е* — те, которые принимают участие в индикаторной реакции, начинающейся после завершения аналитической реакции. Примером изоморфной неизотопной индикации может служить титрование растворов солей свинца раствором хромата в присутствии  $\text{Pb}^{204}$ ; примером неизоморфной неизотопной индикации является определение серебра титрованием раствором

йодида с  $Tl^{204}$ : вследствие меньшей растворимости вначале образуется осадок  $AgI$ , а затем уже в осадок выпадает  $Tl^{204}I$ , что приводит к уменьшению радиоактивности раствора. На рис. 32, 2 приведена кривая радиометрического титрования с неизотопным неизоморфным индикатором.

Осадительное титрование может быть применено и для определения смеси веществ. Так, если определяемые компоненты образуют с титрантом соединения, существенно различающиеся по растворимости, кривая радиометрического титрования (для случая двух совместно определяемых элементов) будет характеризоваться тремя изломами, первый из которых отвечает концу образования осадка первого определяемого элемента, второй — началу, а третий — концу образования осадка второго определяемого элемента.

Преимущества радиометрического титрования по сравнению с обычными вариантами титрования в объемном анализе очевидны: так же, как и в иных инструментальных разновидностях титрования (кондукто-, потенцио-, калориметрические и т. п.), нет необходимости точно определять объем титранта, отвечающий точке эквивалентности; этот объем определяется экстра- или интерполяцией кривых титрования. Радиометрическое титрование легко может быть автоматизировано, что весьма важно при проведении серийных определений.

Обычным приемом осадительного радиометрического титрования является измерение радиоактивности тем или иным образом отделенного от осадка фильтрата.

**Радиоконкомплексометрическое титрование.** Комплексометрическое титрование, широко используемое в объемном анализе, в ряде случаев оказывается более эффективным, точным и удобным, если его проводить в радиометрическом варианте. Как и в случае осадительного титрования, радиоизотопной индикации подвергается определяемое вещество либо титрант.

Разработан ряд вариантов радиометрического титрования, основанного на реакциях комплексообразования.

При экстракционном титровании, связанном с экстрагированием одного из компонентов либо продуктов реакции, точка эквивалентности определяется в результате измерений активности органической или водной фазы. Основные типы кривых экстракционного титрования приведены на рис. 33. Примером экстракционного титрования

может служить определение цинка, меченного радиоизотопом  $Zn^{65}$ , с помощью дитизона.

Точность экстракционных радиометрических методов титрования, весьма высокая и приближающаяся по чувствительности к колориметрическим, может быть значительно повышена, если радиоизотопной индикации подвергнуть и определяемое вещество, и титрант. Так, при радиометрическом титровании никеля цианистым калием в качестве

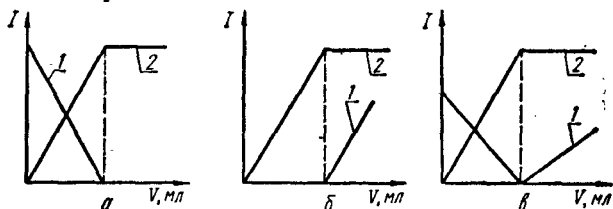


Рис. 33. Кривые экстракционного радиометрического титрования:

а — титрование радиоактивного иона неактивным реагентом; б — титрование неактивного иона радиоактивным реагентом; в — титрование радиоактивного иона радиоактивным реагентом; 1 — активность водной фазы; 2 — активность органической фазы.

индикатора был применен хлороформный раствор диэтилкарбамата серебра, меченного  $Ag^{110m}$ . В точке эквивалентности активность водной фазы резко возрастает вследствие перехода туда серебра в результате образования комплекса  $[Ag^*(CN)_2]^-$ .

Экстракционное титрование может быть проведено также в варианте изотопного разбавления.

Весьма высокой чувствительностью отличается ионитовое радиокомплексометрическое титрование. Принцип метода заключается в отделении продуктов титрования на ионообменных смолах.

**Окислительно-восстановительное титрование.** Определение точки эквивалентности в тех случаях, когда аналитической реакцией является окислительно-восстановительный процесс, как и в случае комплексометрического титрования, производится с помощью экстракции. Так, в радиометрическом варианте йодометрии выделяющийся в результате реакции  $I_2$  экстрагируется каким-либо из многочисленных органических растворителей, хорошо растворяющих молекулярный йод.

При окислительно-восстановительном титровании могут быть широко использованы неизотопные индикаторы.

Так, количество образовавшегося в результате редокс-процесса йода может быть определено титрованием обычным раствором тиосульфата, однако в качестве индикатора применяется  $\text{Ag}^{110\text{m}}\text{CNS}$ . Пока титруется йод, активность раствора остается на одном и том же, весьма низком, уровне, обусловленном собственной растворимостью индикатора. Однако после достижения эквивалентной точки радиоактивность раствора быстро повышается в результате процесса



**Радиокүлонометрическое титрование.** В зависимости от того, в какой из компонентов вносится радиоактивная метка, возможны различные варианты радиокүлонометрического титрования. Если определяемый компонент радиоактивен, эквивалентная точка находится, как обычно, по уменьшению активности раствора. Так, например, концентрация ионов  $\text{I}^-$ , меченных  $\text{I}^{131}$ , определяется титрованием с серебряным анодом.

В случае определения неактивного компонента образующийся при растворении электрода ион должен быть мечен радиоизотопной меткой. Так, концентрация  $\text{I}^-$  может быть определена күлонометрическим титрованием с применением серебряного анода, металл которого мечен радиоизотопом  $\text{Ag}^{110\text{m}}$ . В этом случае после достижения эквивалентной точки радиоактивность раствора, очень низкая (обусловленная растворимостью  $\text{AgI}$ ) в течение электролиза, начинает быстро повышаться.

В тех случаях, когда помечены и определяемый ион, и электрод, радиоактивность раствора понижается, а затем возрастает. Три рассмотренных случая будут характеризоваться той же геометрией кривых радиометрического титрования, что и кривые, приведенные соответственно на диаграммах рис. 32, а — в.

**Разработка методов разделения элементов.** Изучение соосаждения. Высокая чувствительность радиометрических измерений, позволяющая регистрировать излучение чрезвычайно малого в массовом выражении количества вещества, дает возможность разрабатывать и проверять методики разделения элементов в химическом анализе. Вводя радиоизотопную метку в один из компонентов разделяемой смеси, можно контролировать полноту разделения на протяжении всего хода аналитического разделения. Так, с помощью

радиоизотопов  $\text{Sr}^{89}$  и  $\text{Ba}^{140}$  был разработан сульфатный метод разделения этих элементов. Оказалось, что, регулируя pH, можно добиться минимума осаждения стронция вместе с барием (при  $\text{pH}=4$ ); добавление желатина, препятствующего адсорбции стронция на поверхности сульфата бария, позволяет значительно повысить эффективность разделения.

Радиоизотопная индикация может быть применена для разработки методик разделения многокомпонентных смесей не только в химическом анализе. Так, весьма трудоемкие определения состава равновесных фаз при разработке ректификационных методов разделения многокомпонентных жидких смесей значительно упрощаются, если предпринять радиометрическое определение полноты разделения компонентов. Для этого один (или несколько) компонентов разделяемой смеси метят подходящим радиоизотопом, и затем процесс ведут до тех пор, пока радиоактивность полностью не сосредоточится в одной из фракций. Контроль полноты разделения будет тем более эффективным, чем выше энергия излучения изотопа, введенного для метки. Вот почему в весьма часто встречающихся случаях разделения смесей органических веществ следует по возможности метить компонент не  $\text{C}^{14}$ , обладающим весьма малой энергией излучения, а иными радиоизотопами. Например, если одним из компонентов разделяемой смеси является бромбензол, следует в качестве радиоизотопной метки выбрать  $\text{Br}^{80}$ .

Применение радиоизотопной индикации позволило весьма обстоятельно исследовать часто встречающееся в аналитической практике явление соосаждения. Тут уместно вспомнить, что изучение соосаждения относится к одному из центральных разделов классической радиохимии. Именно на применении этого явления основан ряд методов разделения, выделения и концентрирования радиоактивных изотопов многих элементов.

Введение радиоизотопной метки в соединение элемента, соосаждение которого изучается, позволяет выявить условия, при которых соосаждение достигает минимальных либо максимальных значений, а это, в свою очередь, позволяет разрабатывать методы разделения либо аналитического определения элементов. Так, применение радиоизотопов ряда химических элементов III аналитической (сероводородной) группы показало, что эти элементы со-

осаждаются при пропускании сероводорода из кислого раствора вместе с элементами IV аналитической группы; поэтому методика разделения, рекомендуемая для качественного анализа, не может быть использована для целей количественного определения.

Весьма эффективным оказывается применение радиоактивных изотопов для разработки методик экстракционного разделения и определения элементов. Поскольку радиоактивность фаз при экстрагировании пропорциональна концентрациям распределяющегося между фазами компонента (учитывая поправку на поглощение излучения данным растворителем), коэффициент распределения удобно определять, измеряя скорости счета определенных объемов растворов каждой из фаз, т. е.  $k = \frac{I_{\text{орг}}}{I_{\text{водн}}}$ .

Применение радиоизотопной индикации при изучении экстракции оказывается особенно уместным в тех часто встречающихся случаях, когда концентрация исследуемого компонента в одной из фаз весьма мала. Радиометрические измерения позволяют в этих случаях сильно повысить точность определений.

При экстракционном исследовании многокомпонентных систем, когда в органический слой переходит несколько компонентов, применение радиоизотопной индикации позволяет точнее проследить за судьбой определенного компонента.

В гл. 5 отмечалось, что экстракционные методы часто используются для выделения и концентрирования препаратов искусственных радиоактивных изотопов. Применение радиометрических методов контроля протекания процесса экстракции в данном случае, естественно, является наиболее эффективным.

Аналогично применение радиоизотопов позволяет значительно упростить разработку методики хроматографических определений. В гл. 5 уже приводился пример хроматографического разделения смеси элементов, где контроль велся по определению скорости счета фракций, соответствующих каждому элементу (см. рис. 22).

**Определение растворимости труднорастворимых соединений.** Известно, что величина растворимости труднорастворимых осадков (а также находимая отсюда величина произведения растворимости) относится к числу важнейших химико-аналитических характеристик веществ. Однако

определение этой величины часто сопряжено с большими экспериментальными трудностями, многие из которых могут быть преодолены с помощью радиоизотопов. Радиоизотопный метод определения растворимости обычно сводится к индикации осадка соответствующим радиоизотопом и определению скорости счета алиquotной части раствора, находящегося в равновесии с осадком. Растворимость в этом случае определяется из соотношения

$$L = \frac{I}{qv} \cdot \frac{M}{A} \cdot 10^3, \quad (10.6)$$

где  $L$  — растворимость, г/л;  $I$  — скорость счета алиquotной части раствора  $v$ , ипм/мин;  $q$  — удельная активность осадка, ипм/(мин · г);  $M$  — молекулярная масса соединения, растворимость которого исследуется;  $A$  — атомная масса радиоизотопа, примененного для индикации.

Рассмотрим особенности радиоизотопного метода определения растворимости на примере йодистого серебра. Пусть в равновесии с 1 л водной фазы находится 0,01 моля  $\text{AgI}$ , в который введено 1 мCi  $\text{Ag}^{110\text{m}}$ . Поскольку растворимость  $\text{AgI}$  составляет  $1,2 \cdot 10^{-8}$  моль/л, в раствор перейдет  $\frac{1,2 \cdot 10^{-8}}{10^{-2}} = 1,2 \cdot 10^{-6}$ -ная часть введенной в осадок активности, т. е.  $1,2 \cdot 10^{-6}$  мCi. Таким образом, скорость счета  $\text{AgI}$ , находящегося в растворе, будет составлять 2680 ипм/мин. Если эффективность измерения активности осадка, образовавшегося при упаривании 1 л раствора (трудоемкий процесс упаривания здесь, впрочем, не обязателен; очевидно, что проще ввести в раствор, отделенный от твердой фазы, носитель —  $\text{AgNO}_3$  — и осадить его подходящим осадителем, например, хлоридом или хроматом), будет составлять всего 0,1, то и тогда скорость счета — примерно 300 ипм/мин — окажется вполне достаточной для весьма точного определения растворимости.

Метод меченых атомов может быть применен для исследования растворимости не только твердых осадков, но и жидкостей друг в друге. Так, чрезвычайно малые величины растворимости воды в бензоле были определены с помощью тритиевой воды.

Исследование растворимости может быть также проведено с применением неизотопных радиоактивных индикаторов. Метод является корректным лишь в тех случаях,

когда неизотопный индикатор изоморфно входит в кристаллическую решетку соединения, растворимость которого определяется. Примером применения подобной методики может служить определение растворимости хлорплатината калия с радионуклидом цезия  $\text{Cs}^{134}$  в качестве неизотопного индикатора.

**Активационный анализ.** Сущность активационного анализа заключается в наведении радиоактивности в исследуемом веществе при облучении его потоками частиц, способными вызвать ядерную реакцию. По характеру возникшей в результате облучения радиоактивности (тип распада, энергия излучения) судят о том, какие химические элементы входят в состав образца, а по интенсивности излучения определяют количественное содержание элементов.

Обычно при облучении образца определенным видом частиц способностью активироваться, т. е. превращаться в искусственные радиоактивные изотопы, обладают не все атомы образца, а лишь некоторая их доля  $\phi$ . Связано это с тем, что ядра атомов различных химических элементов либо различных изотопов одного и того же элемента обладают различной способностью вступать в ядерную реакцию с частицами определенного типа и определенной энергии. С учетом этого обстоятельства уравнение (5.5а), выражающее наведенную радиоактивность вещества спустя время  $\tau_1$  после прекращения облучения, запишется в форме

$$I_{\tau_1} = \sigma \Phi N \phi (1 - e^{-\lambda \tau_1}) e^{-\lambda \tau_1}. \quad (10.7)$$

Абсолютное количество радиоактивных атомов, образовавшихся в результате облучения, составят

$$n = \sigma \Phi N \phi (1 - e^{-\lambda \tau_1}) (e^{-\lambda \tau_1}) \frac{6,02 \cdot 10^{23}}{A} \quad (10.8)$$

( $A$  — атомная масса образовавшегося изотопа).

Очевидно, что массовое количество активизируемого элемента  $g$  пропорционально  $n$  и легко может быть рассчитано из экспериментального определения наведенной радиоактивности  $I_{\tau_1}$ . Если облученному одновременно подвергать эталон, в котором содержится известное количество определяемого элемента  $g_s$ , то искомого количество элемента  $g_x$  можно найти сравнением скорости счета  $I_s$  эталона

и  $I_x$  образца:

$$g_x = g_s \frac{I_x}{I_s}. \quad (10.9)$$

Для активации могут быть, в принципе, использованы все ядерные реакции, перечисленные в гл. 5. Однако чаще всего для этой цели применяются реакции нейтронов. Активирование нейтронами может быть произведено с помощью различных источников этих частиц; разнообразные компактные источники нейтронов специально для целей активационного анализа выпускаются нашей промышленностью. В связи с развитием реакторостроения все более становится доступной возможность проводить нейтронную активацию, помещая образец в нейтронный поток, выходящий из активной зоны реактора.

Поскольку, как уже неоднократно отмечалось, радиометрические измерения характеризуются высокой чувствительностью, соответственно высокой чувствительностью характеризуется и активационный метод анализа. Можно считать, что в общем случае активационный анализ превышает по чувствительности все известные методы анализа. Так, калориметрия уступает по чувствительности активационному анализу на 3—4 порядка, масс-спектропия — на 4—5, метод каталитических реакций — на 2—3 порядка. В табл. 13 приводятся данные по чувствительности определения некоторых элементов с помощью радиоактивационного анализа.

В качестве примера радиоактивационного анализа приведем схему определения железа. В основе определения лежит ядерная реакция  $\text{Fe}^{58}(n, \gamma)\text{Fe}^{59}$  (содержание  $\text{Fe}^{58}$  в природном железе составляет 0,34%). Облученный образец растворяют в смеси азотной и хлорной кислот, куда в качестве носителя добавлено определенное количество  $\text{FeCl}_3$ . Дальнейшие манипуляции преследуют своей целью отделение  $\text{Fe}^{59}$  от других активированных элементов. Для этого образовавшийся раствор упаривают до появления паров, добавляют  $\text{HCl}$  и  $\text{KMnO}_4$  и проводят экстрагирование железа диэтиловым эфиром. Из эфирных экстрактов железо реэкстрагируют водой, реэкстракт подкисляют, добавляют хлориды мышьяка, меди, палладия, сурьмы и пропускают сероводород. Отфильтровав выпавшие сульфиды, к фильтрату добавляют аммиак и выделяют, центрифугируя, выпавший сульфид железа. Последний рас-

творяют в смеси азотной и соляной кислот и осаждают железо аммиаком в виде  $\text{Fe}(\text{OH})_3$ . Гидроокись железа растворяют в  $\text{HCl}$ , добавляют растворы  $\text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4$  и  $\text{KMnO}_4$ , а затем экстрагируют железо эфиром. После реэкстракции водой из водной фазы осаждают аммиаком  $\text{Fe}(\text{OH})_3$ , выпавший осадок отделяют, растворяют в соляной кислоте,

Таблица 13

Чувствительность активационного анализа при облучении образцов потоком нейтронов интенсивностью  $10^{12}$  нейтр/(см<sup>2</sup>.с)

| Определяемый элемент | Продукт активации | Чувствительность, г | Определяемый элемент | Продукт активации | Чувствительность, г |
|----------------------|-------------------|---------------------|----------------------|-------------------|---------------------|
| Германий             | $\text{Ge}^{75}$  | $5 \cdot 10^{-9}$   | Мышьяк               | $\text{As}^{76}$  | $5 \cdot 10^{-11}$  |
| Железо               | $\text{Fe}^{59}$  | $10^{-7}$           | Натрий               | $\text{Na}^{24}$  | $10^{-10}$          |
| Золото               | $\text{Au}^{198}$ | $5 \cdot 10^{-12}$  | Никель               | $\text{Ni}^{65}$  | $10^{-8}$           |
| Индий                | $\text{In}^{116}$ | $10^{-11}$          | Олово                | $\text{Sn}^{121}$ | $5 \cdot 10^{-9}$   |
| Йод                  | $\text{I}^{128}$  | $10^{-9}$           | Ртуть                | $\text{Hg}^{203}$ | $10^{-9}$           |
| Кадмий               | $\text{Cd}^{115}$ | $10^{-9}$           | Свинец               | $\text{Pb}^{209}$ | $5 \cdot 10^{-6}$   |
| Калий                | $\text{K}^{42}$   | $10^{-9}$           | Селен                | $\text{Se}^{81}$  | $5 \cdot 10^{-8}$   |
| Кальций              | $\text{Ca}^{45}$  | $10^{-7}$           | Сера                 | $\text{P}^{32}$   | $5 \cdot 10^{-8}$   |
| Кислород             | $\text{F}^{18}$   | $5 \cdot 10^{-7}$   | Серебро              | $\text{Ag}^{110}$ | $5 \cdot 10^{-9}$   |
| Кобальт              | $\text{Co}^{60}$  | $5 \cdot 10^{-10}$  | Сурьма               | $\text{Sb}^{123}$ | $10^{-10}$          |
| Кремний              | $\text{Si}^{31}$  | $10^{-8}$           | Фосфор               | $\text{P}^{32}$   | $5 \cdot 10^{-10}$  |
| Марганец             | $\text{Mn}^{56}$  | $10^{-11}$          | Хлор                 | $\text{Cl}^{38}$  | $5 \cdot 10^{-9}$   |
| Медь                 | $\text{Cu}^{64}$  | $10^{-10}$          | Хром                 | $\text{Cr}^{51}$  | $10^{-8}$           |
| Молибден             | $\text{Mo}^{99}$  | $10^{-8}$           | Цинк                 | $\text{Zn}^{69}$  | $5 \cdot 10^{-9}$   |

добавляют растворы уксуснокислого аммония и *o*-оксихинолина. Выпавший осадок оксихинолята железа отфильтровывают и препарируют для измерения активности.

Приведенный пример показывает, что химические операции, сопутствующие активационному анализу, являются относительно трудоемкими. Однако это с лихвой окупается высокой чувствительностью метода. Как следует из табл. 13, описанная методика позволяет определить весьма малые количества железа.

Время, необходимое для проведения радиоактивационного анализа, во много раз сокращается при использовании многоканальных радиоспектрометров — устройств,

которые позволяют проводить одновременное измерение радиоактивности многокомпонентной смеси радиоактивных элементов, различающихся энергией распада.

Вследствие значительного различия периодов полураспада образующихся радиоизотопов при однократном облучении может быть определено несколько элементов. Так, может быть проведено радиоактивационное определение ряда примесей к алюминию, поскольку образующийся в результате облучения  $Al^{28}$  обладает весьма малым периодом полураспада (2,3 мин), в то время как активированные примеси в большинстве случаев характеризуются значительно большими периодами полураспада.

Одновременное определение может быть проведено также и с использованием различной энергии излучения образовавшихся активированных элементов. Вначале измеряется суммарная активность пробы, а затем при последовательном экранировании, каждый этап которого отфильтровывает излучение определенной энергии, проводится определение всех составных элементов облученного образца.

Благодаря высокой чувствительности активационный анализ находит широкое применение в разработке методов получения и контроля производства веществ высокой степени чистоты, так необходимых сейчас во многих областях науки и техники, в частности, в полупроводниковой промышленности. Особенно эффективным является активационное определение содержания в кремнии и германии ряда примесей, наличие которых оказывает существенное влияние на электрофизические характеристики полупроводников. К таким примесям относятся, например, индий и сурьма. Как следует из табл. 13, радиоактивационные методы определения этих элементов характеризуются исключительно высокой чувствительностью.

Активационный анализ широко применяется в ряде отраслей науки. Так, определение многих микроэлементов в биологическом материале произведено с помощью радиоактивационного анализа. Весьма уместным оказалось применение этого метода для определения ряда примесей в питьевой воде. В судебном анализе радиоактивационный анализ применяется для открытия следов элементов. Неоднократно активационный анализ применялся для идентификации и определения возраста археологических материалов. Можно вспомнить также впечатляющий пример

радиоактивационного исследования примесей в волосах Наполеона Бонапарта, проведенного на ядерном реакторе в Харруэлле, которое позволило выдвинуть весьма аргументированное предположение о том, что причиной смерти низложенного императора стало систематическое отравление соединениями мышьяка.

**Методы анализа, основанные на проникающей либо отражающей способности радиоактивного излучения.** Как уже отмечалось, поглощение любого типа излучения веществом описывается уравнением (3.1). Исследование поглощения различных типов радиоактивного излучения показало, что степень поглощения в первую очередь определяется природой поглощающего вещества. Это обстоятельство широко используется для определения качественного и количественного состава индивидуальных химических соединений и многокомпонентных смесей. Важной особенностью этой группы методов анализа является полная сохранность анализируемого образца. Вот почему методы анализа, основанные на поглощении либо отражении радиоактивного излучения, широко применяются в тех довольно часто встречающихся в практике химического исследования случаях, когда количество изучаемого вещества весьма мало либо когда разрушение исследуемого объекта по тем или иным причинам невозможно или нежелательно (например, определение химического состава ювелирных изделий или археологических находок).

**Методы, основанные на поглощении  $\gamma$ -либо  $\beta$ -излучения.** Поглощение  $\beta$ - и  $\gamma$ -лучей в основном определяется взаимодействием этих типов излучения с электронами (см. гл. 3). Поскольку удельная плотность электронов, т. е. количество электронов в 1 см<sup>3</sup>, составляет

$$n_e = \rho \frac{Z}{A} N_0 \quad (10.10)$$

( $\rho$  — плотность вещества, г/см<sup>3</sup>;  $N_0$  — число Авогадро), постоянная  $\varepsilon$  в уравнении (3.1) передается выражением

$$\varepsilon = k\rho \frac{Z}{A}, \quad (10.11)$$

где  $k$  — коэффициент пропорциональности. Отсюда основное уравнение поглощения излучения может быть

представлено в виде

$$I = I_0 \exp\left(k \frac{Z}{A} \rho x\right) \quad (10.12)$$

( $x$  — множитель, пропорциональный толщине поглощающего слоя).

Из уравнения (10.12) следует, что отношение интенсивностей прошедшего и падающего излучений ( $I/I_0$ ) непосредственно связано с порядковым номером поглощающего элемента. Из этого уравнения следует также, что величина  $I/I_0$  возрастает с увеличением отношения  $Z/A$ . Поскольку последнее максимально у водорода, поглощение  $\beta$ - и  $\gamma$ -излучения оказывается эффективным методом анализа веществ, богатых водородом, например, углеводородных смесей. Обычным приемом при этом является сравнение поглощения исследуемого образца и эталона с определенным содержанием водорода либо определенным соотношением водорода и углерода. Определение этих элементов может быть проведено с точностью 0,03%, что значительно превышает точность классических вариантов элементарного органического анализа; время же, необходимое для проведения анализа, составляет около 20 мин, что в несколько раз меньше, чем при элементарном анализе.

Для проведения анализа может быть также использовано рентгеновское излучение некоторых радиоизотопов, например  $\text{Fe}^{55}$ , энергия излучения которого составляет 6 КэВ. Этот метод основан на том, что величина  $\frac{\epsilon}{\rho}$ , называемая массовым коэффициентом поглощения, является аддитивной функцией состава вещества, т. е. если смесь состоит из  $k$  компонентов, то

$$\frac{\epsilon}{\rho} = \sum_{i=1}^{i=k} \left(\frac{\epsilon}{\rho}\right)_i y_i, \quad (10.13)$$

где  $y$  — доля (массовая либо мольная) компонента в смеси.

Так как величины  $\frac{\epsilon}{\rho}$  различных элементов значительно отличаются друг от друга (например, для  $\text{H}$   $\frac{\epsilon}{\rho} = 0,5$ ; для  $\text{C}$  — 10,0; для  $\text{S}$  — 200  $\text{см}^2/\text{г}$ ), можно, зная эти величины для  $(k-1)$  компонентов смеси, определить по величинам поглощения рентгеновского излучения абсолютное содержание всех  $k$  компонентов.

Методы, основанные на поглощении нейтронов. Для определения ряда элементов, характеризующихся высокими значениями сечений захвата в нейтронных реакциях, может быть использовано поглощение нейтронов. К числу таких элементов относятся бор, кадмий, индий, некоторые РЗЭ (самарий, европий и др.). Ряд изотопов обладает весьма высокими значениями захвата при реакциях типа  $(n, \alpha)$   $(n, p)$ , осуществляемых на медленных нейтронах ( $\text{Li}^6$ ,  $\text{B}^{10}$ ,  $\text{N}^{14}$ ,  $\text{Cl}^{35}$ ).

Анализ, как и в описанной выше методике, целесообразно проводить, сравнивая поглощение нейтронного потока в исследуемом объекте с поглощением в эталонном образце. При реакциях  $(n, \alpha)$  и  $(n, p)$  суждение о содержании элемента выводят на основании интенсивности потока  $\alpha$ -частиц либо протонов. Нетрудно заметить, что особенности последнего метода весьма приближают его к радиоактивационному анализу.

Методы, основанные на отражении и з л у ч е н и я. Максимальная степень отражения  $\beta$ -частиц  $\Phi_{\text{max}}$  связана с порядковым номером элемента-отражателя весьма простой зависимостью

$$\Phi_{\text{max}} = kZ^{1/2}. \quad (10.14)$$

Здесь  $k$  — коэффициент, зависящий от максимальной энергии и спектра  $\beta$ -излучения. При этом величины энергий падающего и отраженного  $\beta$ -излучений связаны зависимостью

$$E_{\text{отр}} = 0,12Z^{0,38}E_{\text{пад}}. \quad (10.15)$$

Таким образом, степень отражения  $\beta$ -излучения растет с повышением порядкового номера элемента-отражателя. Кроме того,  $\beta$ -излучение, отраженное от образца, который содержит элементы, значительно отличающиеся по порядковому номеру, будет состоять из частиц, также весьма различающихся по энергии; как известно, раздельное измерение потоков таких частиц может быть проведено с большой точностью.

Анализ по отражению  $\beta$ -частиц оказывается особенно эффективным при определении элементов, разделение которых обычными химическими методами сопряжено с большими трудностями (например, ниобий и тантал, молибден и вольфрам и др.). В этих случаях анализ по отражению дает значительный выигрыш во времени и в затрате труда на проведение анализа.

## Глава 11. ПРИМЕНЕНИЕ ИЗОТОПОВ В ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИХ ИССЛЕДОВАНИЯХ

В этой главе будут рассмотрены различные аспекты применения изотопов для решения ряда вопросов исследования химических и фазовых равновесий, изучения проблем химической кинетики, катализа, а также применение изотопных методов исследования в электрохимии.

**Исследование химических равновесий.** Определение кинетических характеристик в химических системах и, прежде всего, констант скорости проводится обычно при состояниях системы, далеких от положения равновесия, так как именно при таких состояниях происходит поддающееся сколь-нибудь точному определению изменение концентрации компонентов реакции во времени. Применение радиоизотопной методики позволяет исследовать кинетику реакций в положениях, близких к состоянию равновесия.

Так, скорость реакции  $\text{IO}_3^- + \text{Cl}_2 + \text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{IO}_4^- + 2\text{H}^+ + 2\text{Cl}^-$  с весьма быстро устанавливающимся равновесием может быть определена по скорости перехода радиоактивного йода из йодата в перйодат. Обозначим через  $a$  и  $b$  доли радиоактивных перйодата и йодата в аликвотной части раствора, отбираемой для измерения радиоактивности (очевидно, что при таком отборе не должна изменяться суммарная концентрация раствора). Общая концентрация радиоактивного йода в системе составит  $a [\text{IO}_4^-] + b [\text{IO}_3^-]$ . Поскольку первоначально радиоактивный йод был введен только в йодат, то при  $\tau = 0$   $b = b_0$  и  $a = 0$ . Так как общая концентрация радиоактивного йода в процессе протекания реакции обмена остается неизменной, то  $a [\text{IO}_4^-] + b [\text{IO}_3^-] = b_0 [\text{IO}_3^-]$ .

Скорость образования перйодата  $v$  будет определяться общей скоростью реакции (представляющей собой разность между скоростями прямой и обратной реакций), умноженной на долю радиоактивного йода, находящегося в йодате. В свою очередь, скорость обратного превращения перйодата в йодат будет  $av$ . Тогда скорость изменения концентрации  $\text{I}^*\text{O}_4^-$  может быть представлена выражением

$$\frac{da [\text{IO}_4^-]}{d\tau} = (b - a) v.$$

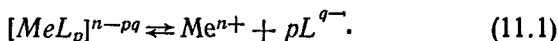
Поскольку суммарная концентрация  $[I] = [IO_3^-] + [IO_4^-]$ , а также учитывая, что  $b = \frac{b_0 [IO_3^-] - a [IO_4^-]}{[IO_3^-]}$ , приходим к выражению

$$\frac{da}{d\tau} = \frac{v}{[IO_4^-]} \left\{ b_0 - \frac{[I]}{[IO_3^-]} a \right\},$$

которое связывает изменение активности во времени со скоростью реакции.

С помощью изотопных методик могут быть определены константы равновесия гетерогенных химических реакций. Так, например, при изучении реакции  $MeS + H_2 \rightleftharpoons Me + H_2S$ , константа равновесия которой равна  $K_p = \frac{p_{H_2S}}{p_{H_2}}$  ( $p$  — парциальное давление), можно заменить трудоемкие и плохо воспроизводимые определения парциальных давлений  $H_2$  и  $H_2S$  в равновесных смесях измерением активности  $H_2S^*$ , образующегося при восстановлении меченного радиосерой сульфида. Парциальное давление  $H_2$  в данном случае находится как разность легко определяемого общего давления и парциального давления  $H_2S$ .

**Определение констант нестойкости комплексных соединений в растворах.** Важнейшей термодинамической характеристикой комплексного соединения  $[MeL_p]^{n-pq}$ , образованного присоединением к катиону  $Me^{n+}$   $p$  лигандов  $L^{q-}$ , является степень протекания процесса распада комплекса



Константа равновесия этого процесса (при условии постоянства ионной силы)

$$K = \frac{[Me^{n+}][L^{q-}]^p}{\{[MeL_p]^{n-pq}\}} \quad (11.2)$$

называется константой устойчивости комплексного соединения; обратная выражению (11.2) величина называется константой нестойкости.

Большинство методов определения констант нестойкости комплексных соединений может быть выполнено в радиометрических вариантах, обеспечивающих значительную точность и воспроизводимость результатов. Так, в методе

ионного обмена, заключающемся в изучении распределения  $Me^{n+}$  между катионитом и раствором при различных концентрациях  $L^{q-}$  и в отсутствие лиганда, коэффициент распределения для многих металлов, имеющих изотопы, которые обладают достаточно жестким излучением, может быть определен при весьма малых концентрациях  $Me^{n+}$ .

Разработанный В. П. Шведовым электромиграционный метод определения констант нестойкости основан на радиометрическом определении подвижности катиона и комплекса, при котором определяется скорость продвижения в капилляре раствора, меченного радиоизотопом. Величины подвижностей связаны с  $K_{\text{нест}}$  соотношением

$$K_{\text{нест}} = \frac{(V_{\pm} - V_e) a_L^p}{(V_{\Sigma} - V_{+})} \cdot \frac{\gamma_{+}}{\gamma_{\pm}}, \quad (11.3)$$

где  $V_{\pm}$ ,  $V_{\Sigma}$  и  $V_{+}$  — соответственно подвижности комплекса, суммарная и катиона;  $a_L$  — термодинамическая активность лиганда;  $\gamma_{+}$  и  $\gamma_{\pm}$  — коэффициенты активности катиона и комплекса.

При определении констант нестойкости методом растворимости, при котором требуется найти растворимость соли, вступающей в комплексообразование, при различных концентрациях комплексообразователя, концентрация насыщенного раствора находится так же, как в случае описанного в гл. 10 радиометрического метода определения растворимости труднорастворимых соединений.

Для определения  $K_{\text{нест}}$  комплексных соединений могут быть использованы реакции обмена между внутренней и внешней сферами соответствующей комплексной частицы. В тех случаях, когда этот обмен протекает достаточно медленно, можно, определяя кинетические характеристики обмена, рассчитать константу нестойкости комплекса. Так, например, была определена константа нестойкости ферринового комплекса железа  $[\text{Fe}(\text{Phr})_3]^{2+} + 3\text{H}^{+} \rightleftharpoons \text{Fe}^{2+} + 3\text{HPhr}^{+}$  при исследовании обмена железа между комплексом и внешнесферным  $\text{Fe}^{2+}$ .

Константа нестойкости может быть также найдена при изучении степени обмена между комплексом и ионами, находящимися в растворе, за различные промежутки времени. Экстраполируя степень обмена на нулевое время, находят равновесную концентрацию ионов металла,

образующуюся в результате распада комплексного иона, а отсюда и  $K_{\text{нест.}}$

**Исследование диффузии и самодиффузии.** Величина коэффициента диффузии — постоянной  $D$  в уравнении Фика, связывающего изменение концентрации диффундирующего вещества в направлении координаты  $x$  со временем  $\tau$ ,

$$\frac{\partial c}{\partial \tau} = D \frac{\partial^2 c}{\partial x^2} \quad (11.4)$$

часто находится с помощью радиоизотопных методик.

Обычно, особенно в кристаллических телах, величины коэффициента диффузии весьма малы, поэтому экспериментальное нахождение  $D$  сопряжено с необходимостью определять ничтожно малые количества диффундирующего вещества на фоне большого количества кристаллического соединения, в котором проходит диффузия. Для увеличения точности определения обычно проводят эксперимент в течение весьма значительного времени. Применение радиоизотопной индикации позволяет значительно сократить время, необходимое для нахождения коэффициента диффузии, и одновременно значительно повысить точность метода.

Если вещество с начальной удельной активностью  $q_1$  диффундирует в твердый или жидкий образец, то активность  $q_2$  каждого из слоев, находящегося на расстоянии  $x$  от диффундирующего вещества, связана с коэффициентом диффузии следующим соотношением, получаемым из (11.4):

$$q_2 = \frac{q_1}{2\sqrt{\pi D\tau}} \exp\left(-\frac{x^2}{4D\tau}\right). \quad (11.5)$$

Радиометрическое определение диффузии в кристаллических телах проводят обычно, нанося на поверхность кристалла слой диффундирующего вещества, меченного соответствующим радиоизотопом. Образец выдерживают необходимое время при определенной температуре. Распределение диффундирующего вещества в кристалле может быть определено, например, послойным методом. Сущность последнего заключается в снятии слоев определенной толщины и определении радиоактивности каждого из них. Величина коэффициента диффузии может быть получена также по разности активности образца до и после снятия соответствующего слоя.

В случае изотопов с мягким  $\beta$ -излучением картина распределения изотопа по оси образца может быть получена

радиографическим методом. Для этого образец разрезают вдоль направления диффузии и срез экспонируют на фотопластинке.

Если образец, в котором идет диффузия, имеет толщину  $x$ , недостаточную для полного поглощения излучения (излучение проникает сквозь образец), то скорости счета образца со стороны нанесенного слоя диффундирующего вещества ( $I_1$ ) и с противоположной стороны ( $I_2$ ) связаны с коэффициентом диффузии уравнением

$$\lg \frac{I_1 - I_2}{I_1 + I_2} = \text{const} - \frac{\pi^2 D \tau \lg e}{x^2}. \quad (11.6)$$

Величина коэффициента диффузии может быть также найдена без непосредственного контакта диффундирующего вещества и кристалла. В этом случае оба образца помещают в камеру, в которой создается сравнительно высокое давление пара диффундирующего вещества и кристаллического образца. Определяя характеристики протекающего при этом гетерогенного обмена, идентифицируемого с помощью радиоизотопной методики, можно определить коэффициент диффузии.

При наиболее распространенном методе исследования диффузии в жидкой фазе диффундирующее вещество помещают в запаянном с одного конца капилляре в исследуемую жидкую среду. Сравнивая исходную активность  $q_1$  вещества в капилляре и активность  $q_2$  через различные промежутки времени  $\tau$  от начала диффузии, можно определить коэффициент диффузии по уравнению

$$\ln \frac{\pi^2}{8} (I) = \frac{\pi^2 D \tau}{4x^2} \quad (11.7)$$

(здесь  $x$  — длина капилляра в сантиметрах).

Применение изотопов позволяет исследовать взаимную диффузию одинаковых веществ — явление, называемое самодиффузией. Очевидно, что самодиффузия не может быть принципиально изучена никакими иными методами (лишь в некоторых случаях самодиффузия в жидкостях может быть изучена с применением варианта метода ЯМР — «спин-эхо»). С помощью метода меченых атомов были найдены величины коэффициентов самодиффузии для многих металлов в кристаллическом и жидком состояниях. Исследования показали, что в ряде случаев самодиффузия в металлах с некубической решеткой обладает анизотропией,

т. е. величины коэффициентов самодиффузии в различных направлениях различны.

**Исследование фазовых гетерогенных равновесий.** Р а в н о в е с и е ж и д к о с т ь — п а р. Как уже ранее упоминалось, удельная радиоактивность пара над веществом, в которое введена радиоактивная метка, пропорциональна парциальному давлению. Это обстоятельство широко используется для исследования закономерностей равновесия между жидкостью и паром. Прежде всего следует отметить, что применение радиоизотопной индикации существенно уменьшает трудоемкость операций, связанных с установлением состава пара, и значительно повышает точность метода.

С помощью радиоизотопной индикации сравнительно несложно исследовать равновесия жидкость — пар в многокомпонентных системах. Вводя изотопную метку последовательно в каждый из компонентов смеси, можно на основании измерения радиоактивности газовой фазы построить соответствующую диаграмму фазового равновесия. Трудоемкость метода может быть существенно сокращена, если различные компоненты смеси метить изотопами с разным типом излучения либо с существенно различающейся энергией излучения. В этих случаях оказывается возможным одновременное определение содержания в паре нескольких компонентов.

**Р а в н о в е с и е т в е р д а я ф а з а — п а р.** Применение радиоизотопной индикации сыграло громадную роль в изучении давления пара над труднолетучими веществами. Чувствительность радиометрических измерений в данном случае оказывается решающим фактором, влияющим на точность определения, поскольку в случае труднолетучих веществ концентрация насыщенного пара чрезвычайно низка и во многих случаях недоступна определению с помощью обычных химико-аналитических методик.

Существует ряд методов радиоизотопного исследования равновесий твердая фаза — пар.

В статических методах проводят определение количества вещества, находящегося в определенном объеме пара, равновесного с твердой фазой. При этом твердая фаза характеризуется известной удельной активностью, и эксперимент сводится к определению радиоактивности вещества, перешедшего в пар. Для этого, например, вещество помещается в одно из отделений двухъячеечной ампулы;

ампула откачивается и в течение определенного времени выдерживается при температуре опыта. Затем второе отделение ампулы отпаивается, и по радиоактивности определяется количество перешедшего туда вещества.

Метод точки кипения основан на том, что скорость испарения вещества при достижении точки кипения существенно изменяется. Поэтому кривая, выражающая зависимость активности пара от времени, будет характеризоваться изломом, отвечающим температуре кипения. Поскольку температура кипения соответствует насыщенному пару, анализ кривой активность пара — время позволяет определить давление насыщенного пара.

Динамические методы основаны на определении количества вещества, увлекаемого потоком химически индифферентного газа, проходящего над образцом. Измеряя величину активности уносимого газом вещества при различных скоростях его движения и экстраполируя эту величину на нулевую скорость движения газа, можно определить количество вещества, находящегося в равновесии над твердым образцом, выдерживаемым при определенной температуре. Отсюда, как очевидно, нетрудно рассчитать давление насыщенного пара.

В радиометрическом варианте определения давления насыщенного пара методом Лэнгмюра находят приведенную к единице поверхности потерю массы образца  $\Delta g$  за единицу времени. Согласно Лэнгмюру,

$$\Delta g = \alpha p \sqrt{\frac{M}{2\pi RT}}. \quad (11.8)$$

Коэффициент  $\alpha$  (определяющий долю поверхности, с которой в действительности происходит испарение) принимают равным единице, что не вносит существенных погрешностей лишь в том случае, когда истинная поверхность, с которой происходит испарение, не слишком отличается от геометрической поверхности образца.

Вариантом метода Лэнгмюра является эффузионный метод, при котором  $\Delta g$  определяют, проводя испарение вещества в вакуум, причем испаряющееся вещество конденсируется на поверхности сильно охлаждаемого (например, жидким азотом) металлического диска. Количество испарившегося вещества находят, определяя радиоактивность поверхности диска.

Метод обмена основан на измерении исследуемой с по-

мощью изотопной индикации скорости обмена между двумя образцами твердой фазы, одна из которых («донор») мeтится соответствующим радиоизотопом. Эксперимент сводится к определению количества радиоактивности, перешедшей от «донора» к первоначально нерадиоактивному образцу («акцептору»).

Разработка многих радионизотопных методов исследования равновесия твердая фаза — пар и определение давления насыщенного пара над многими металлами были проведены Ан. Н. Несмеяновым.

Равновесие твердая фаза — жидкая фаза. В большинстве случаев гетерогенное равновесие твердая фаза — жидкая сводится к обратимому переходу вещества

из твердой фазы в раствор. Так, например, в основе электродного равновесия лежит обратимый обмен между металлом и раствором, содержащим ионы этого металла:  $Me \rightleftharpoons M^{z+} + ze$ . В общем случае гетерогенного равновесия зависимость исследуемой с помощью радиоизотопной индикации степени обмена  $\ln \left(1 - \frac{x}{x_{\infty}}\right)$  (см. гл. 9)

от времени будет выражаться не прямой, как в случае гомогенного обмена (см. рис. 30), а ломаной линией, как это изображено на рис. 34. Участок I представленной на рис. 34, а зависимости отвечает, как правило, относительно быстро протекающему обмену между твердой фазой и раствором. После того как произошла эта первая стадия обмена, скорость дальнейшего обмена определяется скоростью диффузии с поверхности твердого тела в глубь кристалла. Как правило, скорость эта значительно меньше скорости обмена между поверхностью и раствором, чему соответствует меньший угол наклона участка II приведенной зависимости. В тех случаях, когда скорость диффузии соизмерима со скоростью гетерогенного обмена поверхности с раствором, зависимость степени обмена от времени будет иметь форму, изображенную на рис. 34, б.

Исследование поверхности твердых тел. В различных фазовых превращениях либо гетерогенных химических

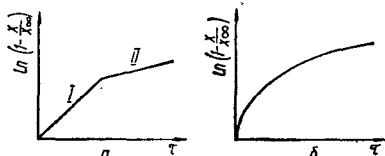


Рис. 34. Зависимость степени гетерогенного обмена от времени:

а — скорость диффузии значительно меньше скорости обмена; б — скорость диффузии соизмерима со скоростью обмена.

превращениях с участием твердой фазы необходимо учитывать различные геометрические и энергетические характеристики поверхности твердого тела. Изотопные методы исследования в данном случае оказываются наиболее действенными.

Определение истинной поверхности. Известно, что истинная поверхность твердых тел почти всегда отличается от геометрической, превышая ее нередко на весьма значительную величину. Так, истинная поверхность 1 см<sup>3</sup> активированного угля (геометрическая поверхность 6 см<sup>2</sup>) может составлять сотни квадратных метров.

Разработан ряд радиометрических методов определения истинной поверхности твердых тел.

Выше было показано, что в большинстве случаев происходит относительно быстрый обмен между поверхностью твердой фазы и раствором. Поскольку в первой стадии обмена принимают участие атомы (молекулы), находящиеся исключительно на поверхности твердого тела, кинетические характеристики обмена могут быть использованы для определения истинной поверхности. В основе определения лежит очевидное соотношение

$$\frac{n_{\text{пов}}^*}{n_{\text{пов}}} = \frac{n_{\text{р-р}}^*}{n_{\text{р-р}}}, \quad (11.9)$$

где  $n_{\text{пов}}$  и  $p_{\text{р-р}}$  — число атомов на поверхности и в растворе, а  $n_{\text{пов}}^*$  и  $n_{\text{р-р}}^*$  — число атомов радиоактивного изотопа на поверхности и в растворе.

С помощью соотношения (11.9) можно определить истинную поверхность, например,  $\text{PbSO}_4$ . Для этого осадок соли помещают в ее насыщенный раствор, причем последний мечен радиоизотопом свинца. Общая концентрация свинца ( $n_{\text{р-р}}^* + n_{\text{р-р}}$ ) может быть определена химическим путем, величины  $n_{\text{р-р}}$  и  $n_{\text{пов}}^*$  — путем радиометрических измерений, отсюда по уравнению (11.9) легко определяется количество атомов свинца на поверхности исследуемого осадка ( $n_{\text{пов}}$ ).

Метод обмена позволяет определять истинную поверхность обработанных различным образом металлических пластинок. Было найдено, что хорошо обработанная поверхность многих металлов в 2,5 раза превышает геомет-

рическую; при чрезвычайно тщательной шлифовке удается снизить эту величину до 1,7.

Описанная методика может быть модифицирована для случая неизотопных индикаторов. Естественно, что применяемый неизотопный индикатор должен быть изоморфен тому элементу, количество атомов которого на поверхности необходимо определить. Так, например, поскольку  $\text{Rb}^{2+}$  изоморфен  $\text{Ba}^{2+}$  либо  $\text{Sr}^{2+}$ , можно с помощью радиосвинца определять истинную поверхность  $\text{BaSO}_4$  или  $\text{SrSO}_4$ .

Если в состав твердой фазы входит радиоактивный элемент, выделяющий при своем распаде радон, для определения истинной поверхности такого твердого тела используется эманационный метод. Зная процентное содержание радиоактивного элемента в объеме твердого тела и его период полураспада и определяя количество образовавшегося радона, можно рассчитать количество атомов элемента, находящихся на поверхности.

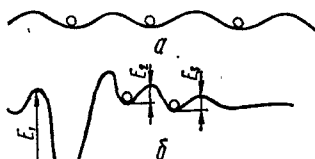


Рис. 35. Схема адсорбции на энергетически однородной (а) и неоднородной (б) поверхностях.

Исследование энергетической неоднородности поверхности твердого тела. Геометрическая неоднородность, а также ряд иных причин обуславливают энергетическую неоднородность поверхности твердого тела. Вот почему поверхность твердого тела состоит из участков различной активности. Это различие будет проявляться прежде всего в различии энергий связи этих участков с адсорбированными на поверхности молекулами. Схематически адсорбция на поверхности изображена на рис. 35. В случае энергетически однородной поверхности (рис. 35, а) адсорбированные молекулы какого-либо химического соединения равноценны, в то время как в случае энергетически неоднородной поверхности (рис. 35, б) адсорбированные молекулы характеризуются различной энергией связи с поверхностью.

Определение степени энергетической неоднородности поверхности проводят, последовательно адсорбируя порции газа одинакового химического, но различного изотопного состава. Например, вначале проводят адсорбцию молекул  $\text{H}_2$ , а затем  $\text{D}_2$ . Если бы поверхность была энергетически идеально однородна, то при десорбции изотопный

состав водорода был бы усредненным. Поскольку же поверхность неоднородна, то очевидно, что адсорбируемый вначале  $H_2$  занимает энергетически более выгодные места, т. е. связан с поверхностью более прочно, чем адсорбированный во вторую очередь  $D_2$ . Поэтому при десорбции дейтерий будет покидать поверхность раньше, чем молекулы легкого изотопа водорода. Степень разбавления десорбируемого дейтерия легким водородом будет пропорциональна степени энергетической неоднородности поверхности.

С помощью описанного метода, называемого дифференциальным изотопным, можно давать весьма обстоятельную характеристику энергетическому состоянию поверхности. Проводя адсорбцию и десорбцию значительного числа изотопных разновидностей (например,  $C^{12}O^{16}$ ,  $C^{12}O^{18}$ ,  $C^{13}O^{16}$ ,  $C^{13}O^{18}$ ,  $C^{14}O^{16}$ ,  $C^{14}O^{18}$ ), можно уловить весьма тонкие энергетические различия поверхности твердого тела.

Прибегая к дифференциальному изотопному методу, необходимо учесть, что в ряде случаев он может быть связан с ощутимыми ошибками, вызванными перераспределением молекул на поверхности при нагревании, которое проводят для того, чтобы вызвать десорбцию.

Для характеристики энергетического состояния поверхности некоторых металлов с успехом может быть применена электрохимическая методика. Поскольку при электролизе электроосаждение происходит вначале на более, а затем уже на менее активных центрах, вольт-амперные характеристики электродного процесса в тех случаях, когда раствор электролита весьма разбавлен, показывают сильную зависимость от состояния поверхности электрода.

Определение размеров частиц в коллоидных растворах. Дисперсионный анализ коллоидных частиц значительно упрощается, если оказывается возможным провести его в радиометрическом варианте. Идея метода заключается в измерении кинетики изменения радиоактивности определенного слоя коллоидного раствора, частицы которого помечены соответствующим радиоизотопом. Сведения о кинетике оседания могут быть получены и путем измерений радиоактивности накапливающегося на дне седиментометра слоя осадка.

Поскольку (с учетом самопоглощения) радиоактивность осадка пропорциональна его массе, уравнение для функции распределения частиц по скоростям оседания можно пред-

ставить в виде

$$f(v) = \left( \frac{d^2 I_\tau}{d\tau^2} \tau^3 \right) / I_\infty h^2, \quad (11.10)$$

где  $I_\tau$  — активность осадка к определенному моменту времени  $\tau$ ;  $I_\infty$  — активность полностью осевшего осадка;  $h$  — высота седиментационного столба.

Переход от функции распределения по скоростям к функции распределения по радиусам может быть сделан по известным соотношениям, приводимым в курсе коллоидной химии.

**Исследование адсорбции.** Энергетическое состояние адсорбированного вещества на поверхности адсорбента может быть охарактеризовано с помощью описанного выше дифференциального изотопного метода.

Применение радиоизотопов позволяет исследовать участки адсорбционной кривой, соответствующие весьма малым давлениям (адсорбция из газовой фазы) либо весьма малым концентрациям (адсорбция из раствора) адсорбируемого вещества. В случае радиоизотопов, имеющих достаточно жесткое излучение и высокую удельную активность, можно фиксировать величины адсорбции до  $10^{12}$  атомов/см<sup>2</sup>, что соответствует поверхностной концентрации адсорбированного вещества  $10^{-9}$ — $10^{-10}$  г/см<sup>2</sup>.

Так, было показано, что адсорбция ряда ионов из раствора на поверхности полупроводниковых кристаллов кремния и германия сопровождается образованием мономолекулярного слоя. Исследование десорбционных характеристик, изучаемых по уменьшению радиоактивности поверхности кристаллов в результате отмывки, позволило установить три механизма адсорбции примесей на поверхности этих кристаллов: физический, ионнообменный по группам — OH, образующимся на окисленной поверхности кристаллов, и восстановление достаточно электроположительных металлов.

Радиоизотопные методы исследования с успехом применялись для изучения ряда вопросов электрохимической адсорбции, сущность которой состоит в том, что приготовленный особым способом платинированный уголь ведет себя как водородный электрод: заряжаясь отрицательно, он избирательно поглощает из раствора катионы, отдавая в раствор соответствующее количество протонов (существующих в водном растворе, как известно, в форме ионов гидроксония  $H_3O^+$ ). Применение радиоизотопов позволило

исследовать электрохимическую адсорбцию при весьма низкой концентрации адсорбируемых веществ в растворе (до  $10^{-5}$  н.).

Ряд важных вопросов теории и практики применения стеклянного электрода (в частности, работа электрода в сильнокислых средах, на фоне сопутствующих электролитов различной природы и концентрации, в присутствии значительных количеств неэлектролитов и т. п.) был решен с применением радиоактивных индикаторов: исследовался обмен ионов материала электрода с ионами раствора, адсорбция из раствора неэлектролитных добавок и т. п.

**Проблемы катализа.** Исследование катализаторов. Известно, что даже незначительные добавки посторонних веществ (промоторов) к катализаторам оказывают существенное влияние как на каталитическую активность, так и на специфичность действия катализаторов. Часто количества этих добавок столь незначительны, что следить за их действием оказывается возможным лишь с помощью радиоизотопной индикации.

Так, с помощью радиоцинка  $Zn^{65}$  изучалось влияние адсорбированных на поверхности окиси цинка ионов  $Zn^{++}$  в реакции каталитического разложения изопропилового спирта. Исследования показали, что весьма незначительные изменения количеств  $ZnSO_4$ , адсорбированного на поверхности  $ZnO$ , приводят к резкому изменению специфичности реакции; присутствие на поверхности катализатора всего 0,18% сернокислого цинка ведет к тому, что скорость разложения изопропилового спирта на пропилен и воду почти в сорок раз превышает скорость второй из возможных в данном случае реакций — дегидрирования, приводящего к образованию ацетона и водорода.

В ряде случаев существенное изменение каталитической активности катализаторов наступает в результате весьма незначительного изменения содержания промотора. На рис. 36 приводится зависимость относительной каталитической активности палладия в реакциях разложения перекиси водорода  $2H_2O_2 \rightarrow 2H_2O + O_2$  (1) и гидрирования этилена  $C_2H_4 + H_2 \rightarrow C_2H_6$  (2) от концентрации фосфора в объеме палладия. Исследование столь малых добавок фосфора ( $\sim 10^{-4}$  г на 1 г палладия) могло быть проведено только благодаря тому, что применялся  $P^{32}$ . Как видно из рисунка, каталитическая активность катализатора резко изменяется с изменением концентрации промотора.

Известно, что весьма малые количества некоторых веществ резко ухудшают действие катализатора. Действие таких веществ, называемых в катализе «ядами», также удобно изучать с помощью изотопных методов. При этом обнаруживаются такие особенности действия ядов, которые не могут быть установлены иными методами. Например, было показано, что адсорбция на поверхности рения молекулярного кислорода либо воды в количествах, которые практически не сказываются на каталитической

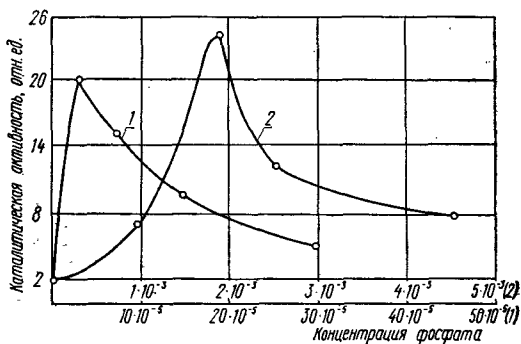


Рис. 36. Зависимость относительной каталитической активности палладия, промотированного фосфатом, в реакциях разложения  $\text{H}_2\text{O}_2$  (1) и гидрирования этилена (2).

активности металла в реакции образования аммиака из азота и водорода, тем не менее ведет к полному прекращению реакции обмена  $\text{N}_2^{14} + \text{N}_2^{15} \rightleftharpoons 2\text{N}^{14}\text{N}^{15}$ .

Геометрию распределения примесей на поверхности, а в некоторых случаях и в объеме катализатора можно исследовать радиографическим методом, вводя в качестве промоторов радиоизотопные добавки с достаточно высокой для радиографии удельной активностью.

Каталитические свойства катализаторов в гетерогенном катализаторе весьма тесно связаны с подвижностью атомов на поверхности катализатора. Данные о подвижности могут быть получены с помощью изотопных методов. Если катализаторами являются окислы металлов, с помощью  $\text{O}^{18}$  можно изучать обмен между молекулярным кислородом и кислородом окислов. Характеристики обмена в данном случае весьма тесно связаны с каталитическими свойствами катализаторов. Промотирование катализаторов, повышающее их активность, ведет одновременно и к повышению скорости обмена, а также к понижению температуры начала обмена.

Часто мерой подвижности атомов на поверхности катализатора может служить скорость диффузии либо самодиффузии от поверхности катализатора в его объем. Как было показано выше, эти характеристики успешно изучаются с помощью радиоизотопных методов.

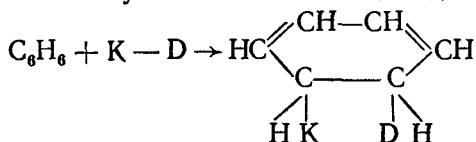
Исследование механизма каталитических процессов. Так же, как и в случае обычных химических процессов, изотопная индикация позволяет получать весьма полные сведения о механизме каталитических реакций. Приведем несколько характерных примеров применения изотопов для изучения механизма каталитических процессов.

Широко изучено влияние различных катализаторов на реакции обмена водорода, например,  $\text{CH}_4 + \text{CD}_4^{(\text{Ni})} \rightarrow 2\text{CH}_2\text{D}_2$  (1) или  $\text{C}_2\text{H}_6 + \text{D}_2 \rightleftharpoons \text{C}_2\text{H}_5\text{D} + \text{HD}$  (2). Было показано, что обмен в данном случае протекает по диссоциативному механизму, а именно:  $\text{CH}_4 \rightleftharpoons \text{CH}_3 + \text{H}\cdot$ ;  $\text{CD}_4 \rightleftharpoons \text{CD}_3 + \text{D}\cdot$ ;  $\text{CH}_3 + \text{D}\cdot \rightleftharpoons \text{CH}_3\text{D}$ ;  $\text{CD}_3 + \text{H}\cdot \rightleftharpoons \text{CD}_3\text{H}$  и т. д. (для реакции 1);  $\text{C}_2\text{H}_6 \rightleftharpoons \text{C}_2\text{H}_5 + \text{H}\cdot$ ;  $\text{D}_2 \rightleftharpoons 2\text{D}\cdot$ ;  $\text{C}_2\text{H}_5\cdot + \text{D}\cdot \rightleftharpoons \text{C}_2\text{H}_5\text{D}$ ;  $\text{D}\cdot + \text{H}\cdot \rightleftharpoons \text{HD}$  (для реакции 2).

Применение дейтерия позволило относительно подробно изучить механизм каталитического гидрирования. В ряде случаев весьма определенные сведения о механизме каталитического гидрирования получены при изучении реакций обмена между гидрируемым веществом либо продуктами гидрирования и молекулярным водородом. Так, было найдено, что при обмене циклогексана с дейтерием образуется ряд дейтеропроизводных циклогексана, среди которых преобладает  $\text{C}_6\text{H}_{11}\text{D}$ . Количество остальных дейтероциклогексанов тем меньше, чем больше содержание в них дейтерия (количество  $\text{C}_6\text{H}_7\text{D}_5$ , например, составляет 0,8%). Молекулы с содержанием дейтерия, отвечающим формуле  $\text{C}_6\text{H}_6\text{D}_6$  и выше, в реакционной смеси вообще не обнаружены. Отсюда был сделан вывод, что молекула циклогексана плоско расположена на поверхности катализатора. Поэтому вначале протекает обмен половины атомов водорода, находящихся в той части молекулы, которая непосредственно соприкасается с катализатором. Обмен остальной части атомов может произойти лишь в случае поворота молекулы, что сопряжено с дополнительной затратой энергии (до 30 кДж/моль).

Каталитическое гидрирование может протекать как по

ассоциативному, так и по диссоциативному механизму. Например, при гидрировании бензола происходит разрыв молекулы водорода, и адсорбированный на поверхности катализатора водород ( $K-H$ ) присоединяется к бензолу, образуя легко гидрируемое промежуточное соединение. Этот механизм был установлен с помощью дейтерия:



Промежуточное соединение называется «полугидрированным» и отличается повышенной реакционной способностью в реакции присоединения молекулярного водорода.

Диссоциативный механизм предполагает распад на поверхности катализатора как водорода  $H_2 \rightleftharpoons 2H$ , так и гидрируемого соединения, например  $CH_2=CH_2 \rightleftharpoons CH_2=CH \cdot + \cdot H$ . Радикалы, обладая повышенной по сравнению с недиссоциированными молекулами реакционной способностью, присоединяют атомарный водород, восстанавливаясь до полностью гидрированной формы (например,  $CH_3-CH_3$ ). Поскольку диссоциативный механизм обязательно сопряжен с обменом между гидрируемой (гидрированной) формой и  $H_2$ , данная разновидность каталитического гидрирования была изучена с помощью дейтерия.

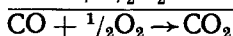
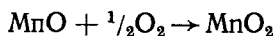
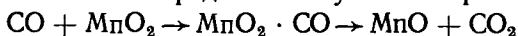
С помощью изотопной индикации был весьма обстоятельно исследован механизм дегидрогенизации бутана на хромовом катализаторе с образованием важного исходного вещества для синтеза синтетического каучука — бутадиена (дивинила). Предстояло выяснить, образуется ли дивинил непосредственно из бутана:  $C_4H_{10} \rightarrow CH_2=CH-CH=CH_2 + 2H_2$  или в результате ступенчатой дегидрогени-

зации бутана через бутилен:  $C_4H_{10} \xrightarrow{-H_2} C_4H_8 \xrightarrow{-H_2} C_4H_6$ . Ответ на этот вопрос был получен с помощью изотопно-кинетического метода (см. гл. 9). В реакционную смесь вводился бутилен, меченный радиоуглеродом. После прохождения реакции выяснилось, что удельные активности введенного бутилена и образовавшегося бутадиена совпадают. Это является бесспорным доказательством протекания реакции через стадию образования бутилена, так как если бы бутадиен образовывался непосредственно из бутана, продукт реакции не был бы радиоактивным.

Применение углеводородов, меченных  $C^{14}$ , позволило изучить ряд особенностей механизма реакции каталитического крекинга предельных углеводородов. Так, в условиях крекинга гексана в реакционную смесь вводился меченый этан  $C_2^{14}H_6$  и было обнаружено, что происходит перераспределение активности между различными продуктами крекинга гексана. Таким образом было доказано, что крекинг не завершается деструкцией молекулы, а продукты крекинга принимают непосредственное участие в реакции, например,  $C_6H_{14} + C_2^*H_2 \rightarrow C_3^*H_8 + C_5H_{12}$ .

С помощью метода меченых атомов был изучен механизм многих окислительных каталитических процессов.

Весьма важная реакция окисления CO молекулярным кислородом, как известно, катализируется многими окислами металлов с переменной степенью окисления, в частности  $MnO_2$ . Существовали различные точки зрения на механизм каталитического окисления CO, которые можно свести к двум основным. Согласно первой из них, катализатор принимает непосредственное участие в реакции, т. е.



Вторая точка зрения также предусматривает образование промежуточного продукта присоединения окиси углерода к катализатору:  $MnO_2 + CO \rightarrow MnO_2 \cdot CO$ . В результате такого взаимодействия молекула CO активируется и легко взаимодействует с молекулой кислорода:  $MnO_2 \cdot CO + O_2 \rightarrow MnO_2 \cdot O + CO_2$ . Последующая стадия приводит к регенерации поверхности катализатора:  $MnO_2 \cdot O + CO \rightarrow MnO_2 + CO_2$ . Выбор между приведенными схемами был сделан при проведении реакции с помощью  $O_2^{18}$ . Очевидно, что в том случае, если справедлива первая схема, должен происходить обмен тяжелым кислородом между  $MnO_2$  и  $O_2^{18}$ . В случае же справедливости второй схемы тяжелый кислород из  $O_2^{18}$  непосредственно переходит в  $CO_2$ , минуя катализатор. Эксперименты показали, что в условиях каталитического процесса не происходит обмена между  $O_2$  и  $MnO_2$ , что позволило остановить выбор на второй схеме \*.

---

\* Описывающиеся здесь механизмы представлены упрощенно.

В гл. 9 приводился пример применения изотопно-кинетического метода для исследования механизма реакции окисления углеводорода. Этот метод широко применяется также для изучения механизма каталитического окисления многих органических соединений.

Важный вывод о механизме каталитического синтеза углеводородов из  $\text{CO}$  и  $\text{H}_2$  на металлических катализаторах был сделан с помощью индикации радиоуглеродом. Предполагалось, что каталитическое действие металлов, например никеля, обусловлено промежуточным образованием карбидов ( $\text{NiC}$ ). Последующее образование углеводородов связывалось с разложением карбидов образующейся в результате промежуточных реакций водой. Однако выяснилось, что если вести реакцию на карбиде, меченном  $\text{C}^{14}$ , то в подавляющем большинстве случаев радиоактивность не переходит в образующиеся в результате каталитического процесса углеводороды (предварительно были получены доказательства, что карбид и углеводороды в условиях каталитической реакции не обмениваются углеродом), что исключает механизм, связанный с разложением карбида.

Значительный вклад в разработку изотопных методов исследования каталитических процессов сделан С. З. Рогинским.

**Проблемы электрохимии.** Применение изотопов позволило решить ряд теоретико-экспериментальных проблем различных областей электрохимии.

Определение знака и величины заряда ионов в растворе. Радиоизотопная индикация позволяет применить чрезвычайно простой и эффективный метод определения знака заряда иона в растворе. Для этого проводят электролиз раствора и определяют изменение радиоактивности в приэлектродных пространствах по сравнению с исходной. Замена химико-аналитических определений радиометрическими, а также значительное сокращение времени электролиза по сравнению с химико-аналитическим вариантом этого метода относятся к заметным преимуществам радиометрического определения знака заряда.

Точность метода может быть значительно повышена, если электролиз вести в трехъячеечном электролизере, причем радиоактивный индикатор вводится в среднее отделение. Определение знака заряда (с учетом возможной

диффузии) производят по появлению радиоактивности в соответствующем приэлектродном отделении.

Определение величины заряда катиона основано на соотношении, связывающем коэффициент диффузии иона катиона в избытке анионов  $D$  с его электропроводностью при бесконечном разбавлении  $\lambda_{\infty}$ :

$$D = \lambda_{\infty} \frac{RT}{zF} \quad (11.11)$$

( $z$  — заряд катиона;  $F$  — число Фарадея).

Поскольку для подавляющего большинства катионов величины  $\lambda_{\infty}$  известны, определение  $z$  по уравнению (11.11) сводится к экспериментальному определению  $D$ . Радиометрическое определение коэффициента диффузии было описано выше и относится к числу наиболее эффективных и вместе с тем сравнительно несложных методик.

Определение чисел переноса ионов. Обычные методы определения чисел переноса ионов сводятся к проведению электролиза и последующему химико-аналитическому определению изменения содержания соответствующего иона в приэлектродных пространствах. Обычно чувствительность химико-аналитических методик такова, что определение изменения концентрации требует пропуска значительных количеств электричества, а следовательно, весьма продолжительно. За это время начинает играть существенную роль диффузия продуктов электролиза, искажающая картину изменения концентраций, происходящего за счет электролиза. Это приводит к тому, что химико-аналитические варианты в общем случае продолжительны и мало точны. От этих недостатков в значительной степени свободны радиометрические методы определения чисел переноса. Один из наиболее чувствительных методов предусматривает проведение электролиза в трехсекционной электролитической ячейке. Радиоактивный изотоп вводится в среднее отделение в той химической форме, число переноса которой необходимо определить. Одинаковый химический состав всех трех отделений обуславливает отсутствие процессов концентрационной диффузии.

Как известно, число переноса иона ( $t_{\pm}$ ) экспериментально определяется как отношение изменения количества грамм-эквивалентов данного иона в соответствующем приэлектродном пространстве к количеству пропущенного

электричества  $Q$ :

$$t_{\pm} = \frac{\Delta q_{\pm}}{Q}. \quad (11.12)$$

Если обозначить скорость счета средней части электролита до начала электролиза  $I_{\text{ср}}^0$ , скорость счета средней части после проведения электролиза  $I_{\text{ср}}^1$ , скорость счета соответствующего приэлектродного пространства  $I_{\pm}$ , то изменение числа грамм-эквивалентов в приэлектродном пространстве  $\Delta q_{\pm}$  будет связано с исходным числом грамм-эквивалентов в данном приэлектродном пространстве  $q_{\pm}$  соотношением

$$\Delta q_{\pm} = q_{\pm} \frac{2I_{\pm}}{I_{\text{ср}}^0 + I_{\text{ср}}^1 - 2I_{\pm}}. \quad (11.13)$$

Таким образом, экспериментальное определение чисел переноса сводится к измерению скорости счета среднего пространства до и после электролиза, а также скорости счета радиоизотопа, перешедшего в результате электролиза в соответствующее приэлектродное пространство. Разумеется, нет необходимости определять радиоактивность всего объема раствора в соответствующих отделениях электролитической ячейки: достаточно измерять активность аликвотных частей раствора.

Если пренебречь изменением массы ионов в приэлектродном пространстве ( $q_{\pm} \gg \Delta q_{\pm}$ ), а также изменением активности средней части в результате электролиза, выражение (11.13) может быть упрощено:

$$t_{\pm} = q_{\pm} \frac{I_{\pm}}{I_{\text{ср}}^0}. \quad (11.13a)$$

Описанный радиометрический метод определения чисел переноса отличается от обычных химико-аналитических вариантов отсутствием концентрационных ограничений: числа переноса могут быть определены в растворах сколь угодно высоких концентраций, вплоть до индивидуальных жидких электролитов или расплавов индивидуальных солей. Так, с помощью описанной методики был изучен перенос ионов в абсолютной серной кислоте, электропроводность которой обусловлена автоионизацией по схеме  $2\text{H}_2\text{SO}_4 \rightleftharpoons \text{H}_3\text{SO}_4^+ + \text{HSO}_4^-$ .

Радиометрический метод определения чисел переноса широко применяется для исследования электролитных неводных растворов. Точность метода может быть существенно

повышена, если в определяемые величины скорости счета  $I$  вводить поправки на диффузию радиоизотопа.

Радиометрическая методика определения чисел переноса находит также применение в одном из вариантов метода движущейся границы.

Изучение электрохимических процессов на границе раздела металл — раствор. Известно, что строение двойного электрического слоя на границе раздела металл — раствор, содержащей ионы этого металла, является определяющей характеристикой электродных процессов. Ряд особенностей строения двойного электрического слоя может быть получен при исследовании обмена между металлом и раствором.

Метод обмена позволяет исследовать многие трудно поддающиеся изучению другими методами особенности строения двойного электрического слоя. Так, было изучено влияние аниона на кинетику и энергетику обмена  $Me + Me^{*z+} \rightleftharpoons Me^* + Me^{z+}$ . Кроме того, было установлено, что на этот процесс оказывает влияние pH среды.

Широкое распространение получил радиоизотопный метод определения токов обмена. Поскольку кинетические особенности обмена между пластинкой металла и его ионами в растворе помимо иных факторов определяются и током обмена  $i_0$ , можно вывести, что в тех случаях, когда равновесие процесса обмена устанавливается быстро, между  $i_0$ , временем обмена  $\tau$ , радиоактивностью (скоростью счета) электрода в данный момент времени  $I_\tau$  и радиоактивностью электрода после установления равновесия  $I_\infty$  существует связь

$$i_0 = -a \frac{N}{\tau} \ln \left( 1 - \frac{I_\tau}{I_\infty} \right), \quad (11.14)$$

где  $N$  — число атомов на поверхности электрода,  $a$  — коэффициент пропорциональности.

Для случая, когда равновесие между электродом и раствором устанавливается очень медленно, т. е. при сравнении радиоактивностей электрода  $I_1$  и  $I_2$ , измеренных в два достаточно отдаленных друг от друга момента времени, необходимо учитывать распад радиоизотопов, уравнение (11.14) должно быть модифицировано:

$$i_0 = -a \frac{N}{\tau} \ln \frac{I_2 e^{\lambda \tau} - I_1}{I_1}. \quad (11.14a)$$

Определение потенциалов электрохимических процессов. Применение радиоактивных индикаторов позволяет изучать электрохимические процессы в тех случаях, когда концентрация иона, принимающего участие в процессе, чрезвычайно низка. При таких концентрациях ряд закономерностей электрохимического процесса, установленный для макрокonzентраций, оказывается неприменимым. Так, например, поскольку концентрация металла в растворе значительно меньше количества атомов на поверхности электрода, площадь последнего и связанные с нею характеристики (плотность тока и т. п.) не определяют характер процесса разряда. При малых концентрациях электролита поэтому пользуются понятием критического потенциала осаждения, т. е. потенциала (измеренного по отношению к электроду сравнения), при котором скорость осаждения резко увеличивается. При этом скорость осаждения определяют либо по приросту активности электрода, либо (что в большинстве случаев удобнее) по убыли активности раствора.

Разработан ряд радиометрических методов определения критических потенциалов осаждения; некоторые из них позволяют производить определения с весьма высокой точностью.

Применение радиоизотопов позволило значительно снизить границу концентраций, при которой проверялась справедливость уравнения Нернста для электродных потенциалов. При этом в большинстве случаев исследовался критический потенциал осаждения. Исследования показали, что уравнение Нернста применимо вплоть до концентраций порядка  $10^{-14}$  М (см. также стр. 97).

Исследование процессов электролиза. Так же, как и в случае иных химических реакций, применение изотопной индикации позволяет изучить механизм электрохимического процесса. Так, с помощью радиохрома было показано, что хром, осаждающийся на катоде при электролизе хромата, образуется при непосредственном восстановлении хромата без промежуточного образования  $\text{Cr}^{3+}$ . Действительно, если метка вводилась в хромат, то выделяющийся металл был радиоактивен; если же метился вводимый в раствор хромата  $\text{CrCl}_3$ , радиоактивная метка не попадала в осаждающийся металл.

С помощью дейтерия были установлены некоторые особенности механизма электрохимического синтеза Кольбе (см. стр. 147).

При электролизе  $\alpha$ - либо  $\beta$ -дейтеропропионовой кислоты был получен дидейтерийэтилен, т. е. было установлено, что связь C—C при электролизе сохраняется:  $\text{CD}_3 - \text{CH}_2 - \text{COOH} \rightarrow \text{CD}_2 = \text{CH}_2 + \text{CO}_2 + \text{HD}$ .

Радиоизотопная индикация позволяет в большинстве случаев определить роль различных добавок, вводимых в электролитическую ванну для улучшения качества осадка, выхода по току и т. п. Так, применением тиомочевины, меченной как по сере, так и по углероду, было установлено, что тиомочевина при электролизе разлагается, причем количество серы, входящей в состав осадка, значительно превышает количество углерода.

Радиометрический контроль широко применяется при электролитическом получении сплавов. Химико-аналитическое установление зависимости состава сплава от условий электролиза и состава электролита, очевидно, является весьма трудоемкой операцией. Вводя одну или несколько изотопных меток в раствор и измеряя радиоактивность сплава (с учетом поглощения излучения в образце), можно определять состав сплава.

Исследование коррозионных процессов. Изменение состояния поверхности металла в результате коррозии наглядно фиксируется с помощью радиографии. Для этого необходимо ввести радиоизотопную метку в находящийся на корродирующей поверхности металл. С помощью радиографии удобно изучать коррозию сплавов, когда одновременно окисляется несколько компонентов сплава, причем скорость перехода различных компонентов сплава в раствор существенно различается.

Индикация пассивирующих агентов позволила в ряде случаев изучить природу пассивации металлов при коррозии. Так, применение радиохрома показало, что пассивация железа обусловлена необратимой адсорбцией ионов хромата на поверхности металла; при высоких значениях pH, когда адсорбция хромата резко уменьшается, пассивация обусловлена в основном ионами гидроксила.

Весьма эффективен метод изотопной индикации при исследовании механизма действия ингибиторов. Так, для выяснения механизма ингибирующего действия сероуглерода на коррозию латуни под действием  $\text{CCl}_4$ , содержа-

щего примесь хлороформа и этилового спирта, применялись препараты  $\text{CS}_2^{35}$  и  $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}^{14}$ . Было установлено, что ингибирование обусловлено образованием на поверхности металла чрезвычайно прочной и весьма тонкой пленки, в состав которой входили оба индикатора. Это позволило выдвинуть обоснованное предположение, что пленка состоит из сульфида и ксантогената меди. Первый образуется из сероуглерода, второй — из спирта и сероуглерода.

## Раздел IV

### РАДИАЦИОННО-ХИМИЧЕСКИЕ ПРОЦЕССЫ

#### Глава 12. ЭЛЕМЕНТЫ РАДИАЦИОННОЙ ХИМИИ

Предмет радиационной химии составляют химические превращения, возникающие в телах при прохождении через них ионизирующего излучения. Эти процессы возникают в результате того, что энергия, которую несут кванты или частицы ионизирующего излучения, превышает (нередко весьма значительно) энергию химических связей. К числу основных проблем радиационной химии относится установление зависимости между природой, энергией и интенсивностью излучения, с одной стороны, и качественным и количественным составом продуктов радиационно-химического процесса, с другой.

**Вводные положения.** Как было показано ранее, энергия ионизирующего излучения расходуется в основном на взаимодействие с электронами облучаемого вещества, что приводит к образованию в нем ионизированных частиц. К ионизирующим излучениям, находящим применение в радиационной химии, относятся рентгеновские и  $\gamma$ -лучи, а также корпускулярное излучение, характеризующееся весьма большой длиной волны:  $\alpha$ - и  $\beta$ -излучение, ускоренные электроны, протоны, дейтероны, нейтроны, тяжелые ионы, атомы отдачи, продукты деления ядер в реакторах.

Энергия ионизирующего излучения в радиационной химии, как и при рассмотрении большинства процессов ядерной физики, выражается в электронвольтах. Для осуществления радиационно-химических процессов чаще всего используются ионизирующие излучения с энергией до 10 МэВ.

Ряд физических следствий прохождения излучения через вещество был рассмотрен в гл. 3. К сказанному там следует добавить, что в радиационной химии линейную передачу энергии (ЛПЭ) (см. стр. 125) измеряют количеством электронвольт, приходящихся на 1 Å. Величина ЛПЭ, например, в воде изменяется в весьма широком диапазоне: от 0,02 (γ-излучение  $\text{Co}^{60}$ ) до 9 эВ/Å (α-частицы, испускаемые естественными тяжелыми радиоактивными элементами).

Величины поглощенной дозы в радиационной химии характеризуют количеством электронвольт, отнесенным к 1 мл раствора (эВ/мл) либо к 1 г облученного вещества (эВ/г). Соответственно единицами мощности дозы являются 1 эВ/(мл · с) или 1 эВ/(г · с) (а также производные от этих величин). Интенсивность излучения выражается в эВ/(см<sup>2</sup> · с).

Как и в фотохимии (строго говоря, фотохимию следует считать разделом радиационной химии), к числу важнейших характеристик процесса относится радиационно-химический выход ( $G$ ), равный числу молекул (ионов, атомов, свободных радикалов и т. п.), образующихся либо вступающих в реакцию при поглощении облучаемым веществом 100 эВ ионизирующего излучения. Например, запись  $G(\text{Ce}^{4+}) = 3$  означает, что при облучении водного раствора, содержащего ион  $\text{Ce}^{3+}$ , на каждые 100 эВ образуется три иона  $\text{Ce}^{4+}$ . Радиационно-химический выход можно характеризовать и числом частиц распадающегося при облучении вещества. В этом случае перед химической формулой частицы ставят знак минус. Например, запись  $G(-\text{N}_2\text{H}_4) = 20$  означает, что при облучении гидразина на каждые 100 эВ распадается 20 молекул  $\text{N}_2\text{H}_4$ . Величины радиационно-химического выхода для различных процессов колеблются в весьма широких пределах: от десятых долей до нескольких единиц; в случае цепных радиационно-химических реакций, так же как и в случае фотохимических процессов, величины  $G$  могут достигать значений порядка  $10^6$ .

Источники излучения, применяемые в радиационной химии, весьма разнообразны. Сюда относится многочисленная по типам конструкции и мощности рентгеновская техника, ускорители электронов, протонов, естественные либо искусственные радиоактивные элементы, в частности, α-излучатели, источники нейтронов и т. п. Широкие воз-

возможности радиационной химии, появившиеся в последние десятилетия, связаны с развитием реакторостроения. Как отмечалось в гл. 5, в ядерных реакторах даже малой мощности образуются в относительно больших количествах искусственные радиоактивные элементы. Объясняется это тем, что большая часть энергии деления ядер урана аккумулируется в продуктах деления, что и является причиной их радиоактивности. Наиболее полное использование энергии деления урана может быть осуществлено именно с помощью радиационно-химических реакций. Поэтому развитие радиационной химии и широкое внедрение радиационно-химических процессов в химическую промышленность является одной из важнейших задач мирного использования атомной энергии.

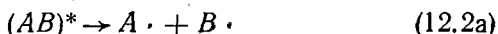
**Стадии и типы радиационно-химических процессов.** Поглощение молекулой энергии приводит к ее возбуждению. В соответствии с принятой в радиационной химии символикой этот процесс записывается следующим образом:



(символом  $\sim\rightarrow$  обозначается действие излучения).

Химические превращения, вызываемые облучением, в радиационной химии называются радиоллизом. Радиоллиз может происходить в результате непосредственного распада молекулы, но нередко протекает через различные промежуточные стадии, основные из которых будут рассмотрены в этом разделе.

Возбужденная молекула  $AB^*$  может распадаться с образованием свободных радикалов:

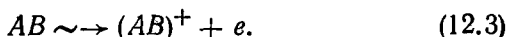


(примером реакции типа (12.2a) может служить образование атомарного кислорода при распаде возбужденной молекулы:  $O_2^* \rightarrow 2O\cdot$ ) либо образовывать непосредственно продукты радиоллиза:



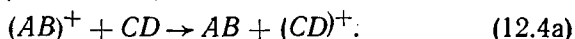
например, возбужденная молекула этапа распадается по схеме:  $(C_6H_6)^* \rightarrow H_2 + C_2H_4$ .

Следствием облучения может быть также образование иона:



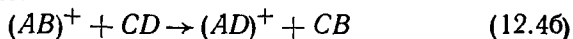
Образовавшийся ион, сталкиваясь с незаряженными молекулами, вступает в ион-молекулярные реакции; последние составляют весьма обширный класс радиационно-химических процессов.

Ион-молекулярная реакция может свестись к перезарядке сталкивающихся частиц:

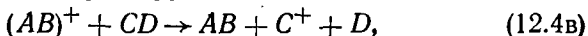


Примером реакции типа (12.4a) может служить процесс  $Ag^+ + CH_4 \rightarrow Ag + (CH_4)^+$ .

Часто ион-молекулярная реакция сводится к обменному взаимодействию:

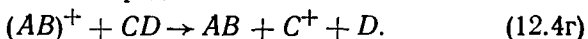


например,  $(CH_2 - H)^+ + CH_3 - H \rightarrow (CH_2 - CH_3)^+ + H_2$ . Ион-молекулярная реакция может приводить к распаду одной из реагирующих частиц:



как, например, в случае  $Ag^+ + CH_4 \rightarrow Ag + (CH_3)^+ + H$ .

Наконец, ион-молекулярная реакция может сопровождаться образованием радикалов:



Примером реакции (12.4г) является процесс  $(CH_4)^+ + CH_4 \rightarrow (CH_5)^+ + CH_3$ .

Однако, образовавшийся в результате реакции (12.3) ион может и не вступать ни в какие из перечисленных взаимодействий, а подвергаться непосредственному распаду:



Так, ион  $(CH_4)^+$  может распадаться по схеме  $(CH_4)^+ \rightarrow (CH_3)^+ + H$ .

Электрон, высвободившийся в результате реакции (12.3), также может принимать участие в радиационно-химическом процессе. Присоединение электрона к нейтральной молекуле приводит к образованию отрицательного иона:

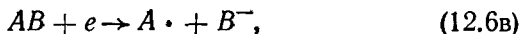


например,  $O_2 + e \rightarrow O_2^-$ .

Иногда присоединение электрона приводит к одновременному распаду молекулы:



Наконец, присоединение электрона может вести к образованию радикалов:

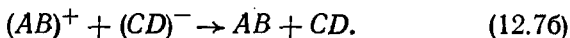


например,  $\text{CH}_3\text{Cl} + e \rightarrow \text{CH}_3 \cdot + \text{Cl}^-$ .

Электроны, образующиеся в результате реакции (12.3), могут нейтрализовать положительно заряженные ионы:



Нейтрализация может осуществляться и при взаимодействии разноименно заряженных частиц:



Простейшим примером реакции типа (12.7б) может служить реакция  $\text{O}^+ + \text{O}^- \rightarrow \text{O}_2$ .

Разнообразие радиационно-химических реакций обусловлено взаимодействием всех видов частиц, образующихся в результате процессов (12.2) — (12.7).

**Радиационная химия газов.** При облучении некоторых газов происходят радиационно-химические процессы, многие из которых имеют большое теоретическое и практическое значение.

Конечным результатом облучения кислорода различными видами излучения является образование озона. В зависимости от вида излучения и температуры, при которой проводится облучение, радиационно-химический выход ( $G$ )  $\text{O}_3$  колеблется от 1,5 ( $\alpha$ -лучи) до 120 (быстрые электроны). Величина  $G$  повышается с понижением температуры. Так, выход озона при облучении жидкого кислорода почти на порядок выше, чем при облучении газообразного кислорода. Механизм образования озона при облучении сводится к следующим последовательно протекающим реакциям:  $\text{O}_2 \sim \rightarrow \text{O}_2^*$ ,  $\text{O}_2^* + \text{O}_2 \rightarrow \text{O}_3 + \text{O}$ ; возможен в ряде случаев ион-молекулярный механизм, например,  $\text{O}_2 \sim \rightarrow \text{O}_2^+ + e$ ,  $\text{O}_2 + e \rightarrow \text{O}_2^-$ ,  $\text{O}_2^+ + \text{O}_2^- \rightarrow \text{O}_3 + \text{O}$ .

Поскольку озон является весьма сильным окислителем, образование его при радиоллизе кислорода имеет большое практическое значение.

Радиоллиз углекислого газа приводит как к образованию  $\text{CO}$ :  $\text{CO}_2 \sim \rightarrow \text{CO} + \text{O}$ , так и к образованию углерода:  $\text{CO}_2 \sim \rightarrow \sim \rightarrow \text{C} + 2\text{O}$ . Образовавшиеся в этих условиях весьма реакционноспособный углерод и  $\text{CO}$  могут образовывать

различные кислородные соединения углерода, например, полимеризованный малоновый ангидрид  $(C_3O_2)_n$ .

Радиолиз аммиака приводит к образованию азота, водорода и гидразина. Последний образуется при соединении двух радикалов  $NH_2\cdot$ , возникающих при облучении аммиака:  $NH_3 \sim \rightarrow NH_2\cdot + H\cdot$ ; молекулярный азот образуется при реакции  $2NH_2\cdot \rightarrow N_2 + 2H_2$ .

О разнообразии радиационно-химических процессов может свидетельствовать изучение продуктов, образующихся при радиолизе низкомолекулярных алифатических углеводородов. Так, например, при облучении метана образуются молекулярный водород, этилен, этан, пропан и различные изомеры бутана и пропана. С увеличением числа атомов углерода в углеводороде состав продуктов радиолиза, естественно, усложняется. В качестве примера ниже приводятся данные по радиолизу *n*-пентана:

| Продукт  | G    | Продукт          | G    | Продукт          | G    |
|----------|------|------------------|------|------------------|------|
| Водород  | 4,20 | Бутен-1          | 0,06 | <i>n</i> -Гептан | 0,45 |
| Метан    | 0,22 | Бутан            | 0,08 | <i>n</i> -Октан  | 0,20 |
| Этилен   | 0,36 | Пентены          | 0,71 | <i>n</i> -Нонан  | 0,21 |
| Этан     | 0,27 | <i>n</i> -Гексан | 0,03 | <i>n</i> -Декан  | 2,40 |
| Пропилен | 0,29 | <i>n</i> -Гексан | 0,14 | <i>n</i> -Декан  | 0,28 |
| Пропан   | 0,33 | <i>n</i> -Гептан | 0,41 |                  |      |

Многообразие продуктов радиолиза является следствием образования при облучении углеводородов весьма реакционноспособных радикалов. Так, образование высших углеводородов при радиолизе метана обусловлено возникновением радикалов  $CH_3\cdot$ , которые, соединяясь друг с другом, образуют этан либо, присоединяясь к метану или к образовавшемуся в результате радиолиза этану, дают продукты более сложного состава. Если же учесть, что  $CH_3\cdot$  не является единственным видом частиц, возникающих при облучении метана (так, например, образуются  $CH_2\cdot$ ,  $H\cdot$  и т. д.), то сложность состава смеси продуктов радиолиза становится понятной.

Большое практическое значение имеет радиолиз смеси различных газов. Здесь прежде всего должна быть названа азот-кислородная смесь. Образующиеся при радиолизе смеси  $N_2$  и  $O_2$  различные окислы азота сравнительно просто могут быть превращены в азотную кислоту, а следовательно, и в различные азотные соединения. Таким образом,

проблема связывания атмосферного азота, относящаяся, как известно, к одной из важнейших проблем химии и химической промышленности, получает в данном случае одно из наиболее простых и экономичных решений. Образование окислов азота при облучении смеси кислорода и азота (очевидно, что такой смесью может служить и воздух) происходит в результате следующих последовательно протекающих реакций:  $N_2 \sim \rightarrow 2N$  ( $G = 4 - 5$ ),  $O_2 \sim \rightarrow 2O$  ( $G = 8$ ),  $O_2 + N \rightarrow O + NO$ ,  $2NO + O_2 \rightarrow 2NO_2$ ,  $N + NO_2 \rightarrow 2NO$ , а также в результате ион-молекулярных реакций, например:  $N_2 \sim \rightarrow N_2^+ + e$ ,  $N_2^+ + O_2 \rightarrow NO^+ + NO$ ,  $N_2^+ + O_2 \rightarrow \rightarrow NO_2^+ + N$  и т. д.

**Радиационная химия воды.** Радиоллиз воды и водных растворов относится к наиболее обстоятельно изученным разделам радиационной химии, что можно понять, учитывая значение, которое имеют вода и водные растворы в химии и химической промышленности, а также ее широкое применение в конструктивных элементах ядерных реакторов.

Явление разложения воды, в которой растворены соли радия, на водород и кислород было установлено еще П. Кюри и А. Дебьерном в 1901 г. Немногим позже было найдено, что в водных растворах, содержащих радиоактивные элементы, претерпевают химические превращения различные неорганические вещества, например, происходит выделение брома из бромидов.

**Радиоллиз воды.** При облучении чистой воды различными разновидностями радиоактивного и рентгеновского излучений можно наблюдать выделение  $H_2$  и  $O_2$ ; кроме того, в жидкой фазе образуется  $H_2O_2$ . Предложен ряд механизмов образования этих продуктов радиолиза воды. Так, например, взаимодействие возбужденных молекул воды приводит к образованию водорода и перекиси водорода:  $(H_2O)^* + (H_2O)^* \rightarrow H_2 + H_2O_2$ . Большую роль играют образующиеся при облучении радикалы:  $H_2O \rightarrow H \cdot + OH \cdot$ . Взаимодействие каждого из этих радикалов друг с другом дает основные продукты радиолиза:  $2H \cdot \rightarrow H_2$ ,  $2OH \cdot \rightarrow H_2O_2$ .

Несомненно важную роль в радиоллизе воды играет образующийся при облучении свободный электрон:  $H_2O_2 \sim \rightarrow \sim \rightarrow H_2O^+ + e$ . Этот процесс дает начало ряду ион-молекулярных реакций либо реакций с участием электрона,

например,  $\text{H}_2\text{O}^+ + \text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{H}_3\text{O}^+ + \text{OH}$ ,  $\text{H}_3\text{O}^+ + e \rightarrow \text{H} \cdot + \text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{H}_2\text{O} + e \rightarrow \text{H} \cdot + \text{OH}^-$ .

Образование кислорода является следствием различных процессов:  $\text{OH} \cdot + \text{HO}_2 \cdot \rightarrow \text{H}_2\text{O} + \text{O}_2$ ,  $\text{H}_2\text{O}_2 + \text{HO}_2 \cdot \rightarrow \text{H}_2\text{O} + \text{OH} \cdot + \text{O}_2$ ,  $2\text{HO}_2 \cdot \rightarrow \text{H}_2\text{O}_2 + \text{O}_2$ .

Большую помощь в исследовании продуктов радиолиза воды оказывают уравнения материального баланса этого процесса, связывающие радиационно-химические выходы различных продуктов радиолиза:

$$G_{\text{H}} + G_{\text{H}_2} = G_{\text{OH}} + 2G_{\text{H}_2\text{O}_2}, \quad (12.8a)$$

или более подробное уравнение, учитывающее образование радикала  $\text{HO}_2 \cdot$ :

$$G_{\text{H}} + 2G_{\text{H}_2} - G_{\text{HO}_2} = G_{\text{OH}} + 2G_{\text{H}_2\text{O}_2} + 2G_{\text{HO}_2} \cdot \quad (12.8b)$$

Уравнения (12.8) позволяют, определяя количество одних продуктов радиолиза, рассчитывать количество (выход) других продуктов этого процесса.

Экспериментальное определение природы и количества продуктов радиолиза проводится с помощью различных физико-химических методов, среди которых важнейшими являются метод импульсного радиолиза и метод электронного парамагнитного резонанса, позволяющий исследовать свободные радикалы; широко применяются также различные химические методы, например метод, основанный на определении соотношения компонентов в окислительно-восстановительных системах ( $\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}$ ,  $\text{Ce}^{4+}/\text{Ce}^{3+}$ ).

Радиолиз водных растворов. Химические превращения веществ, растворенных в воде, подвергающейся действию облучения, обусловлены, в первую очередь, взаимодействием этих веществ с продуктами радиолиза воды. Поскольку при радиолизе воды одновременно образуются и сильные восстановители, и сильные окислители, растворенные вещества в зависимости от их степени окисления могут претерпевать как восстановление, так и окисление.

Легко восстанавливающиеся ионы (например,  $\text{Co}^{3+}$ ,  $\text{Ce}^{4+}$ ,  $\text{Hg}^{2+}$ ,  $\text{Sn}^{4+}$ ,  $\text{CrO}_4^{2-}$ ,  $\text{MnO}_4^-$ ) восстанавливаются до более низких степеней окисления либо радикалом  $\text{H} \cdot$ , либо перекисью водорода. В ряде случаев  $\text{H}_2\text{O}_2$  может про-

\* Точнее, вместо  $G_{\text{H}}$  применять величину  $G_{\text{вост}}$ , равную сумме  $G_{\text{H}}$  и  $G_{e-aq}$ , где  $e-aq$  — гидратированный электрон, т. е. продукт присоединения электрона к воде.

являть свое окисляющее действие. Так, варьируя значения рН водных растворов, можно провести трудно осуществляемые химическими методами реакции окисления  $\text{Co}^{2+} \rightarrow \text{Co}^{3+}$  либо  $\text{Sn}^{2+} \rightarrow \text{Sn}^{4+}$ .

Таблица 14

Радиационно-химические выходы процесса радиолитического разложения водных растворов некоторых неорганических веществ

| Объект облучения                                              | Концентрация, моль/л | Вид излучения             | Выход продуктов              |
|---------------------------------------------------------------|----------------------|---------------------------|------------------------------|
| $\text{Ti}^{3+}$ (0,4 М $\text{H}_2\text{SO}_4$ )             | $10^{-3}$            | $\text{X}^*$ (50 кэВ)     | $G(\text{Ti}^{4+}) = 1,34$   |
| $\text{Ce}^{4+}$ (0,4 М $\text{H}_2\text{SO}_4$ )             | $10^{-4}$            | $\gamma$ $\text{Co}^{60}$ | $G(\text{Ce}^{3+}) = 2,39$   |
| $\text{Sn}^{2+}$ (0,4 М $\text{H}_2\text{SO}_4$ )             | $10^{-3}$            | $\gamma$ $\text{Co}^{60}$ | $G(\text{Sn}^{4+}) = 0,49$   |
| $\text{NH}_4^+$ (рН = 13)                                     | 0,1                  | $\gamma$ $\text{Co}^{60}$ | $G(\text{NO}_2^-) = 1,5$     |
| $\text{NO}_3^-$ (рН = 7)                                      | 1,0                  | $\gamma$ $\text{Co}^{60}$ | $G(\text{NO}_2^-) = 2,0$     |
| $\text{H}_3\text{PO}_4$ (0,4 М $\text{H}_2\text{SO}_4$ )      | $10^{-3}$            | $\gamma$ $\text{Co}^{60}$ | $G(\text{PO}_3^{3-}) = 3,15$ |
| $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$ (0,4 М $\text{H}_2\text{SO}_4$ ) | $10^{-4}$            | $\gamma$ $\text{Co}^{60}$ | $G(\text{Cr}^{3+}) = 0,78$   |
| $\text{U}^{4+}$ (0,4 М $\text{H}_2\text{SO}_4$ )              | $10^{-3}$            | $\gamma$ $\text{Co}^{60}$ | $G(\text{UO}_2^{2+}) = 1,3$  |
| $\text{ClO}_2^-$                                              | $10^{-3}$            | $\text{X}$ (50 кэВ)       | $G(\text{ClO}^-) = 0,4$      |
|                                                               |                      |                           | $G(\text{Cl}^-) = 0,6$       |
|                                                               |                      |                           | $G(\text{ClO}_2^-) = 1,1$    |
|                                                               |                      |                           | $G(\text{ClO}_3^-) = 0,2$    |
| $\text{Fe}^{2+}$ (0,4 М $\text{H}_2\text{SO}_4$ )             | $10^{-2}$            | $\gamma$ $\text{Co}^{60}$ | $G(\text{Fe}^{3+}) = 8,1$    |

\* X — рентгеновские лучи.

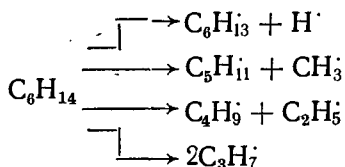
Естественно, что легко окисляющиеся вещества при радиолитическом разложении их водных растворов переходят в окисленную форму. Так, галогениды окисляются до молекулярных галогенов:  $2\text{Cl}^- + \text{H}_2\text{O}_2 + 2\text{H}^+ \rightarrow 2\text{H}_2\text{O} + \text{Cl}_2$ . Возможен и ион-радикальный механизм окисления галогенов:  $\text{OH} \cdot + \text{Cl}^- \rightarrow \text{OH}^- + \text{Cl} \cdot$ ,  $2\text{Cl} \cdot \rightarrow \text{Cl}_2$ .

В табл. 14 приведены важнейшие характеристики процесса радиолитического разложения водных растворов некоторых неорганических веществ.

При облучении концентрированных водных растворов химические превращения растворенных веществ являются следствием не только взаимодействия этих веществ с

продуктами радиолита воды, но и непосредственного воздействия излучения.

**Радиолиз органических соединений.** Выше (стр. 200) уже приводился перечень продуктов радиолита пентана, иллюстрирующий разнообразие химических процессов, протекающих при облучении алифатических углеводородов. Многообразие это обусловлено как различной природой частиц, образующихся при облучении углеводорода (возбужденная молекула, ион, радикал), так и разнообразием их состава. Например, облучение гексана ведет к образованию следующих радикалов:



Взаимодействие между этими радикалами может привести к образованию углеводорода с длиной углеродной цепочки, большей или меньшей по сравнению с исходной молекулой.

Кроме того, возможны процессы, не сопровождающиеся разрывом углеродного скелета; так, облучение гексана может привести к образованию гексана:  $\text{C}_6\text{H}_{14} \sim \rightarrow \text{C}_6\text{H}_{12} + \text{H}_2$ .

Процентное содержание различных продуктов радиолита алканов, как это можно было видеть из примера с пентаном, неодинаково, что, в частности, обусловлено неравноценностью различных связей С—С в молекулах этих углеводородов. Иная картина наблюдается при радиолите циклопарафинов, например циклогексана, у которого все связи С—С равноценны. Число химических реакций, возникающих при облучении циклогексана, существенно меньше, чем в случае *n*-гексана. В основном при этом образуются радикалы  $\text{C}_6\text{H}_{11} \cdot$  и  $\text{H} \cdot$  либо молекулы  $\text{C}_6\text{H}_{10}$  и  $\text{H}_2$ . Таким образом, основные реакции при радиолите циклогексана не приводят к разрыву связи С—С.

Основной особенностью радиолита ненасыщенных углеводородов является гораздо меньшее содержание в продуктах радиолита молекулярного водорода, что естественно, если учесть дефицит водорода в алкенах.

Радиолиз ароматических углеводородов был предметом

сравнительно обстоятельных исследований. Большая стабильность ароматического кольца по сравнению с неароматическими структурами обуславливает гораздо меньшие радиационно-химические выходы по сравнению с рассмотренными выше углеводородами. При облучении бензола с весьма малыми выходами образуются  $H_2$ ,  $C_2H_2$ ; основной продукт радиоллиза бензола — образующееся с выходом около 0,75 вещество с молекулярной массой, равной тремстам. Химическая природа этого вещества изучена недостаточно. Можно полагать, что радиационно-химические превращения в бензоле связаны с промежуточным образованием частиц  $C_6H_6^*$ ,  $C_6H_6^+$ ,  $C_6H_6^-$ ,  $C_6H_5^*$ ,  $H^*$  и некоторых других.

Радиоллиз углеводородов имеет большое практическое значение, поскольку на его основе разработан промышленный крекинг углеводородов. Известно, что термический крекинг углеводородов нефти, помимо очевидного недостатка, связанного с необходимостью затраты большого количества энергии, обладает еще недостатком, обусловленным сравнительно невысоким выходом наиболее ценных углеводородных фракций.

Облучение длинноцепочечных углеводородов, как следует из изложенного ранее, сопровождается деструкцией молекулы. Комбинация термического и радиационного крекинга привела к разработке важного технологического процесса: радиационно-термического крекинга (РТК). Последний характеризуется весьма высокими выходами продуктов крекинга (70—75% непредельных углеводородов по сравнению с 40—50% при термическом крекинге). Важным преимуществом РТК по сравнению с термическим является проведение процесса при более низкой (на 150—200°) температуре.

При радиоллизе галоидуглеводородов протекают явления, во многом сходные с теми, которые характерны для химического поведения «горячих» атомов (см. гл. 5). Естественно, что качественный состав продуктов радиоллиза галоидалканов характеризуется еще большим разнообразием, чем в случае радиоллиза аналогичных алканов. Помимо различных углеводородов, образуются соответствующие их галоидпроизводные. Так, при радиоллизе хлористого *n*-бутила образуются с различным выходом  $H_2$ ,  $HCl$ , различные изомеры бутана и хлористого бутана, а также различные дихлорбутаны.

В большинстве случаев состав продуктов радиолиза кислородсодержащих органических соединений — спиртов, альдегидов, кетонов и эфиров-кислот — настолько сложен, что полная расшифровка всей совокупности протекающих при радиолизе этих соединений процессов — дело будущего. Обстоятельнее по сравнению с другими кислородсодержащими соединениями изучены карбоновые кислоты, в частности, уксусная кислота. В число продуктов радиолиза  $\text{CH}_3\text{COOH}$  входят ацетон, ацетальдегид, а также ряд газообразных продуктов:  $\text{H}_2$ ,  $\text{CO}_2$ ,  $\text{CO}$ ,  $\text{CH}_4$ ,  $\text{C}_2\text{H}_6$ . Можно полагать, что образование метана происходит по радикальному механизму:  $\text{CH}_3\text{COOH} \rightarrow \text{CH}_3\cdot + \text{COOH}\cdot$ ;  $\text{CH}_3\cdot + \text{CH}_3\text{COOH} \rightarrow \text{CH}_4 + \text{CH}_2\text{COOH}\cdot$  (или  $\text{CH}_3\text{COO}\cdot$ ).

Относительно большое число работ по радиолизу алифатических карбоновых кислот объясняется стремлением проверить радиационно-химическую теорию происхождения нефти, согласно которой углеводороды нефти образовались при облучении первичного органического вещества Земли радиоактивными элементами, количество и интенсивность излучения которых в ранние геологические эпохи были весьма велики. Независимо от достижения конечной цели — разработки теории происхождения нефти — эти работы значительно обогатили радиационную химию органических соединений.

**Радиационное окисление органических соединений.** Радиационно-химическим окислением называются процессы присоединения кислорода при облучении смеси органических веществ с кислородом. Эти процессы протекают в газовых смесях, образованных органическим соединением и кислородом, либо при облучении твердых и жидких органических соединений, в которых растворен молекулярный кислород.

Как известно, введение кислорода во многие органические соединения достигается с трудом. Особенно трудно оно проходит в случае парафинов, которые более или менее легко сгорают в кислороде, образуя воду и  $\text{CO}_2$ , и лишь в редких случаях при экстремальных условиях образуют кислородпроизводные. Обусловлено это сравнительно высокой химической инертностью молекулы  $\text{O}_2$ ; в тех же случаях, когда начинает протекать радикально-цепная реакция с участием атомов  $\text{O}$  и перекисных радикалов  $\text{RO}_2\cdot$ , чаще всего происходит глубокое разрушение органической молекулы.

Первой стадией радиационно-химического окисления является активация окисляющегося вещества, в результате чего возникают свободные радикалы, вступающие затем во взаимодействие с кислородом:  $R\cdot + O_2 \rightarrow RO_2\cdot$ ;  $RO_2\cdot + RH \rightarrow ROOH + R\cdot$ . Как видно из приведенной схемы, одним из продуктов процесса является гидроперекись. Одновременно с гидроперекисями образуются другие кислородсодержащие соединения: альдегиды, кетоны, спирты и т. п. Механизм радиационно-химического окисления может изменяться в зависимости от условий облучения.

Основной особенностью радиационно-химического окисления следует считать громадное разнообразие продуктов радиолиза. Так, например, при облучении смеси  $CH_4$  и 10%  $O_2$  при  $25^\circ C$   $\gamma$ -излучением  $Co^{60}$  в реакционной смеси идентифицировано семнадцать соединений, среди них углеводороды — этилен, этан, ацетилен, пропан; формальдегид и ацетальдегид; метиловый и этиловый спирты, различные простые эфиры, гидроперекиси, ацетон и т. п.

При радиационно-химическом окислении алканов в жидкой фазе наибольшими  $G$  характеризуются перекисные и карбонильные соединения, спирты и кислоты. Разнообразие продуктов радиолиза в данном случае является следствием разнообразия радикалов, образующихся при облучении углеводорода:  $RH \xrightarrow{\gamma} R_1\cdot, R_2\cdot, R_3\cdot \dots H\cdot$ . Каждый из радикалов, соединяясь с молекулой  $O_2$ , образует соответствующий перекисный радикал  $R_i\cdot + O_2 \rightarrow RO_2\cdot$ . Как было отмечено выше, эти радикалы вступают во взаимодействие с молекулами алкана  $R_1O_2\cdot + RH \rightarrow R_1OOH + R\cdot$ . Образующаяся при этом гидроперекись может оставаться в реакционной смеси либо, разлагаясь, переходить в соответствующее кислородное соединение. Кроме того, при облучении алкана происходит его радиолиз, не связанный с последующим взаимодействием с кислородом, что обуславливает появление в реакционной смеси различных углеводородов. Так, в смеси, образующейся при облучении смеси *n*-гептана и кислорода, обнаружено восемь гидроперекисей, пять альдегидов, четыре кетона, семь карбоновых кислот, четыре спирта, тридцать один углеводород и молекулярный водород. Несомненно присутствие в реакционной смеси еще некоторого числа органических соединений, идентификация которых оказалась затруднительной ввиду малого их содержания.

Интересной и важной в препаративном отношении особенностью радиационно-химического окисления непредельных углеводов является то, что значительная часть продуктов радиоллиза приходится на соединения, сохранившие двойную связь и длину углеродной цепочки исходной молекулы. Часто при этом происходит перемещение двойной связи из  $\alpha$ - в  $\beta$ -положение.

Ароматические углеводороды, как и во многих других химических процессах, характеризуются высокой устойчивостью структуры. Поэтому разнообразие гидроперекисей и других производных, образующихся при облучении, например, смеси бензола и кислорода значительно меньше, чем в случае алканов. Впрочем, наличие алкильных заместителей в бензольном кольце увеличивает разнообразие продуктов радиоллиза. Так, при облучении смеси толуола и кислорода в продуктах радиоллиза идентифицируются гидроперекись бензола, перекись водорода, бензальдегид, бензиловый спирт и крезол.

**Радиоллиз водных растворов органических соединений.** При облучении водных растворов органических соединений в большинстве случаев удается с относительной легкостью получить различные производные, которые при обычных химических методах синтеза получаются с трудом либо не образуются вовсе.

Из углеводов, радиоллиз которых изучался в смесях с водой, наибольший практический интерес представляет бензол. Известно, что реакция окисления бензола в фенол относится к одному из наиболее распространенных процессов химической технологии, причем проведение этой реакции сопряжено с рядом трудностей, которые обусловлены многостадийностью процесса. Если подвергать облучению смесь бензола с водой, то в продуктах радиоллиза со сравнительно большим выходом обнаруживается фенол. Образование фенола обусловлено следующими последовательными процессами:  $\text{OH}\cdot + \text{C}_6\text{H}_6 \rightarrow \text{C}_6\text{H}_5\cdot + \text{H}_2\text{O}$ ;  $\text{C}_6\text{H}_5\cdot + \text{OH}\cdot \rightarrow \text{C}_6\text{H}_5\text{OH}$ . В присутствии кислорода выход фенола заметно возрастает, что обусловлено реакциями:  $\text{C}_6\text{H}_5\cdot + \text{O}_2 \rightarrow \text{C}_6\text{H}_5\text{O}_2\cdot$ ;  $\text{C}_6\text{H}_5\text{O}_2\cdot + \text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{C}_6\text{H}_5\text{OH} + \text{HO}_2\cdot$ . Наряду с фенолом при радиоллизе системы бензол — вода образуется также дифенил.

Весьма подробно исследован радиоллиз водного раствора хлороформа. С чрезвычайно большими выходами (до 30) при облучении хлороформа образуется хлористый во-

дород:  $\text{H}\cdot + \text{CHCl}_3 \rightarrow \text{CHCl}_2\cdot + \text{HCl}$ . Образование второго продукта радиолиза — гексахлорэтана — обусловлено взаимодействием хлороформа с другим из радикалов, образующихся при радиолизе воды:  $\text{OH}\cdot + \text{CHCl}_3 \rightarrow \text{CCl}_3\cdot + \text{H}_2\text{O}$ ;  $2\text{CCl}_3\cdot \rightarrow \text{C}_2\text{Cl}_6$ .

Облучение  $\gamma$ -лучами водного раствора этилового спирта приводит к образованию гликоля и ацетальдегида; радиационно-химический выход последнего особенно сильно возрастает в присутствии кислорода. Как и в предыдущих случаях, первой стадией взаимодействия в облученных растворах являются реакции с радикалами водорода и гидроксила:  $\text{H}\cdot + \text{RCH}_2\text{OH} \rightarrow \text{RCHON}\cdot + \text{H}_2$ ;  $\text{OH}\cdot + \text{RCH}_2\text{OH} \rightarrow \text{RCHON}\cdot + \text{H}_2\text{O}$ . Интересно, что в обоих случаях водород отнимается не от гидроксильной группы, а от  $\alpha$ -углеродного атома.

В отличие от радиолиза абсолютной уксусной кислоты, в продуктах облучения водных растворов  $\text{CH}_3\text{COOH}$  обнаруживаются  $\text{H}_2$ ,  $\text{H}_2\text{O}_2$  и  $\text{HCOOH}$ , а также янтарная кислота, механизм образования которой аналогичен описанным выше:  $\text{H}\cdot + \text{CH}_3\text{COOH} \rightarrow \cdot\text{CH}_2\text{COOH} + \text{H}_2$ ;  $\text{OH}\cdot + \text{CH}_3\text{COOH} \rightarrow \text{CH}_2\text{COOH}\cdot + \text{H}_2\text{O}$ ;  $2\text{CH}_2\text{COOH}\cdot \rightarrow (\text{CH}_2\text{COOH})_2$ . Янтарная кислота легко подвергается в водных растворах радиолизу, поэтому при достаточно длительном облучении водного раствора уксусной кислоты в продуктах радиолиза можно обнаружить яблочную, лимонную и малоновую кислоты.

**Радиационная полимеризация.** Кинетика, а в ряде случаев и природа одного из важнейших в практическом отношении процессов химической технологии — полимеризации органических мономеров — существенно изменяются под действием излучения. Как правило, полимеризация заключается в переходе кратных связей мономеров в одинарные связи полимеров. Очевидно, что подобные процессы характеризуются большей или меньшей энергией активации. Обычно для осуществления цепной реакции полимеризации реакционную среду подвергают действию видимого УФ-света либо вводят различные катализаторы, благодаря чему в сфере полимеризации образуется некоторое количество свободных радикалов.

Из изложенного выше очевидно, что облучение является наиболее эффективным способом создания в реакционной среде радикалов. В этом случае можно представить процесс полимеризации, например, этилена, следующим

образом:  $\text{CH}_2=\text{CH}_2 \rightarrow \text{CH}_2=\text{CH}\cdot + \text{H}\cdot$ ;  $\text{CH}_2=\text{CH}\cdot + \text{CH}_2=\text{CH}_2 \rightarrow \text{CH}_2=\text{CH}-\text{CH}_2-\text{CH}_2\cdot$ ;  $\text{CH}_2=\text{CH}-\text{CH}_2-\text{CH}_2\cdot + \text{CH}_2=\text{CH}_2 \rightarrow \text{CH}_2=\text{CH}-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{CH}_2\cdot$  и т. д.

Подобное увеличение длины углеродной цепочки может продолжаться до тех пор, пока не произойдет гибель свободного радикала.

Процесс полимеризации может протекать и по ион-молекулярному механизму. Образующийся в результате облучения протон присоединяется к молекуле мономера:

$\text{H}^+ + \text{CH}_2 = \text{CH}_2 \rightarrow \text{CH}_2 - \overset{+}{\text{CH}}_3$ . Образовавшийся ион также взаимодействует с молекулой мономера:  $\text{CH}_2 - \overset{+}{\text{CH}}_3 + \text{CH}_2 = \text{CH}_2 \rightarrow \overset{+}{\text{CH}}_3 - \text{CH}_2 - \text{CH}_2 - \text{CH}_2$ . Итак, взаимодействие в случае ион-молекулярного механизма сводится к образованию положительного иона все увеличивающейся длины.

Полимеризация инициируется также и отрицательными ионами, образующимися в результате первичного облучения:  $\text{A}^- + \text{CH}_2 = \text{CH}_2 \rightarrow \text{A} : \text{CH}_2 - \overset{-}{\text{CH}}_2$  и далее, как в случае катионной полимеризации.

Рассмотренные радиационно-химические процессы сводятся к полимеризации молекул мономера. Однако облучение может приводить к противоположному эффекту — деструкции полимера, при которой молекулярная масса молекулы уменьшается. Варьируя природу, продолжительность и мощность дозы облучения, можно осуществлять в облучаемом образце преимущественно либо процесс полимеризации, либо деструкции.

Радиационная полимеризация может с успехом осуществляться и в растворах. При этом обнаруживается несомненное влияние природы растворителя на скорость полимеризации.

Облучение оказывает сильное влияние на различные физико-химические свойства полимеров. Причина этого заключается в образовании не только продольных связей вдоль цепи полимера, но и поперечных связей между цепочками отдельных полимерных молекул. Этот процесс, называемый сшиванием, приводит к резкому уменьшению растворимости полимера. Существенно изменяется температурное поведение полимера. Если, например, несши-

тый полиэтилен при нагревании до  $115^{\circ}\text{C}$  превращается в вязкую жидкость, то изделия из сшитого полиэтилена и при более высокой температуре не только не расплавляются, но и сохраняют свою форму. Прочность и другие механические свойства пленки из облученного полиэтилена также существенно улучшаются.

Весьма перспективной является и радиационная вулканизация каучука. Процесс вулканизации в этом случае можно проводить без введения добавок, обязательных при термической полимеризации.

В тех случаях, когда при облучении полимера образуются газообразные продукты, осуществление процесса при повышенной температуре ведет к образованию пенообразного материала. Это явление лежит в основе радиационно-химических методов получения разнообразных материалов, находящих применение во многих отраслях промышленности.

Можно отметить следующие преимущества радиационной полимеризации. Заданная степень полимеризации, т. е. получение полимеров с заданной молекулярной массой (а следовательно, и с заданными свойствами) в случае радиационной полимеризации достигается эффективнее, чем с помощью любых иных методов. Проведение радиационной полимеризации позволяет отказаться от введения в мономер различных добавок, иницирующих процесс полимеризации, и катализаторов, удаление которых в абсолютно подавляющем большинстве случаев невозможно и которые ухудшают физико-химические и эксплуатационные характеристики полимеров. Наконец, с помощью облучения можно осуществить процесс полимеризации в тех случаях, когда добиться этого никакими иными способами невозможно.

**Влияние собственной радиоактивности на физико-химические свойства твердых тел.** Выше неоднократно подчеркивалось, что химические свойства изотопных разновидностей молекул практически тождественны. Это положение безусловно справедливо при сопоставлении изотопных разновидностей соединений стабильных изотопов. В тех же случаях, когда речь идет о сопоставлении относительно больших количеств радиоактивной и нерадиоактивной изотопных разновидностей химического соединения, в ряде случаев могут наблюдаться весьма существенные различия в физико-химических свойствах, обуслов-

ленные радиационно-химическим и радиационно-физическим действием излучения. Особенно отчетливо это различие проявляется в случае твердых тел.

Различия в физико-химических свойствах радиоактивных и нерадиоактивных кристаллических соединений одинакового химического состава обусловлены двумя основными причинами: а) появлением примесей посторонних химических элементов (соединений), образовавшихся в результате радиоактивного распада соответствующего радиоэлемента; б) изменением физических характеристик кристалла в результате действия собственного радиоактивного излучения.

Количество примесей продуктов распада (в граммах), накапливающихся в радиоактивном веществе, можно определить по уравнению:

$$g = 8,9 \cdot 10^{-14} A \tau_{1/2} C [1 - e^{-\lambda t}], \quad (12.9)$$

где  $\lambda$  — постоянная радиоактивного распада (см. уравнение (3.5)); а остальные обозначения такие же, как и в уравнениях (7.1), (7.2) ( $\tau_{1/2}$  выражен в секундах).

Пользуясь уравнением (12.9), можно подсчитать, например, что в течение 10 суток при распаде 10 кюри радиоактивного изотопа золота  $Au^{198}$  образуется  $3,65 \cdot 10^{-5}$  г  $Hg^{198}$ . Если эта исходная активность сосредоточена в 1 г золота, то примесь, накопившаяся за 10 суток, будет составлять несколько тысячных долей процента, что в ряде случаев может оказывать влияние на химические свойства препарата (например, при проведении реакций, катализируемых ртутью). Несомненное влияние эта примесь окажет на кристаллохимические характеристики кристалла золота, поскольку атомы ртути будут, особенно при высокой температуре, легко покидать узлы кристаллической решетки золота.

Образующиеся при распаде ядра отдачи приобретают энергию, которая может быть подсчитана по уравнениям:

$$\text{для } \alpha\text{-распада } E_{отд} = 4E_{\alpha}/A \text{ (в МэВ);} \quad (12.10a)$$

$$\text{для } \beta\text{-распада } E_{отд} = 548 \frac{\bar{E}_{\beta}}{A} + \frac{\bar{E}_{\beta}^2}{M} \text{ (в эВ);} \quad (12.10б)$$

$$\text{для } \gamma\text{-распада } E_{отд} = E_{\gamma}^2/1862A \text{ (в эВ)} \quad (12.10в)$$

( $E_{\alpha}$ ,  $\bar{E}_{\beta}$  и  $E_{\gamma}$  — энергии соответствующего типа распада;  $A$  — массовое число распадающегося ядра).

Уравнения (12.10) показывают, что в ряде случаев энергия, приобретаемая образовавшимся в результате распада ядром, соизмерима, а иногда и значительно превышает энергию химической связи и скрытую теплоту испарения. Вот почему при радиоактивном распаде может происходить значительное нарушение кристаллической решетки. Кроме того, ядра отдачи могут разрушать соседние с распавшимся атомом молекулы. Таким образом, в кристалле радиоактивного вещества могут происходить более или менее значительные химические изменения.

В ряде случаев на свойства радиоактивного твердого тела оказывает влияние выделяющаяся при радиоактивном распаде теплота. Количество теплоты, выделяющейся при  $\beta$ -распаде за время  $\tau$ , можно подсчитать по уравнению

$$Q = 3,19 \cdot 10^{-3} \bar{E}_{\beta} C \tau_{1/2} [1 - e^{-\lambda \tau}]. \quad (12.11)$$

Расчет по уравнению (12.11) показывает, что упоминавшийся в приведенном выше примере образец радиоизотопа  $\text{Au}^{189}$  активностью  $C=10$  кюри за 10 суток выделит 27,235 кДж. Этого количества тепла, учитывая теплоотдачу в окружающее пространство, разумеется, недостаточно, чтобы заметно изменить температуру кристалла. Однако, в случае  $\alpha$ -излучателей, особенно таких интенсивных, как тяжелые элементы, саморазогревание образцов оказывает существенное влияние на их свойства. Так, 1 г  $\text{Cm}^{242}$  выделяет за 1 с 125,7 Дж. Скорость выделения тепла в этом случае заметно превышает скорость теплоотдачи, и поэтому кристаллы кюрия сколь-нибудь значительных размеров не могут существовать, разрушаясь из-за саморазогревания.

Химический состав многих солей под влиянием собственной радиоактивности также изменяется. Так, нитраты превращаются в нитриты, в кристаллах накапливаются газообразные продукты распада:  $\text{NO}$ ,  $\text{O}_2$  и др. В сульфатах также происходит восстановление до  $\text{SO}_3^{2-}$ , образуются газообразные  $\text{O}_2$  и  $\text{SO}_2$ , а также радикальные частицы  $\text{SO}_4^-$ ,  $\text{O}_2^-$ ,  $\text{S}^-$ ,  $\text{O}^-$  и др.\*

---

\* Радиационные превращения и, в частности, образование радиоактивных частиц, может происходить и под влиянием радиоактивного фона Земли. Можно полагать, что в не очень отдаленном будущем, когда методы идентификации продуктов радиационно-химического распада (например, ЭПР) будут усовершенствованы, определение концентрации продуктов распада будет положено в основу нового геохронологического метода.

Саморадиолиз твердых радиоактивных препаратов оказывает в ряде случаев весьма заметное влияние на их физико-химические свойства. Так, температура термической диссоциации в глубоком вакууме  $\text{CdC}^{14}\text{O}_3$  и  $\text{NaHC}^{14}\text{O}_3$  с удельной активностью до 120 мкюри/г на 60% ниже, чем у соответствующих нерадиоактивных препаратов. Реакционная способность радиопрепаратов выше, чем у нерадиоактивных соединений.

Особенно сильно сказывается саморадиолиз на физико-химических свойствах соединений таких интенсивных излучателей, какими являются заурановые элементы. Так, оксалат плутония за полтора года хранения практически полностью превращается в оксикарбонат. Оксалат же америция полностью превращается в карбонат всего за 20 суток. Радиоактивный (по  $\text{Ag}^{110}$ ) азид серебра с удельной активностью 3,5 мкюри/г детонирует в полтора раза быстрее, чем нерадиоактивный препарат.

Ядерно-химические превращения в кристаллах нашли весьма интересное применение для целей синтеза. Поскольку при  $\beta$ -распаде радиоизотопа йода  $\text{I}^{131}$  образуется  $\text{Xe}^{131}$ , это обстоятельство было использовано для получения весьма трудно синтезируемых обычными химическими методами окислов ксенона, которые образуются из йодата и перйодата по схемам:  $\text{I}^{131}\text{O}_3^- \rightarrow \text{Xe}^{131}\text{O}_3$ ;  $\text{I}^{131}\text{O}_4^- \rightarrow \text{Xe}^{131}\text{O}_4$ .

Разумеется, количества синтезируемых таким образом окислов ксенона весьма невелики, что, однако, не снижает принципиального значения этого нового оригинального метода синтеза.

Ряд особенностей твердых радиоактивных препаратов обусловлен возникновением стационарного заряда на их поверхности. Возникновение заряда является неизбежным следствием  $\alpha$ - и  $\beta$ -распада, причем знак заряда, как очевидно, противоположен знаку заряда частицы, выбрасываемой ядром радиоизотопа. Величина заряда могла бы быть весьма большой, однако происходит утечка его из-за взаимодействия заряженной поверхности с ионами окружающей среды. Возникновение заряда оказывает влияние на электрохимические свойства тел. Так, было установлено, что радиоактивные никель и титан изменяют свои потенциалы в 0,1 М растворе NaOH: первый становится более положительным, второй — более отрицательным. Такое поведение металлов связывается с утолщением окисной пленки на поверхности при их активации. Цинк с

удельной активностью до 25 мкюри/г имеет потенциал примерно на 42 мВ более положительный, чем нерадиоактивный металл. Было установлено, что изменение потенциала цинка, как, вероятно, и в случае других металлов, связано с изменением природы окисной пленки на его поверхности под влиянием излучения.

Изменение поверхности твердых тел под влиянием самооблучения обуславливает и весьма значительное различие адсорбционных свойств радиоактивных и нерадиоактивных препаратов одинакового химического состава. Действительно, из-за растрескивания поверхностного слоя под влиянием самооблучения радиоактивные препараты обладают по сравнению с нерадиоактивными гораздо более развитой поверхностью. Так, если удельная поверхность  $\text{BaSO}_4$  составляет 4,2—4,3 м<sup>2</sup>/г, то у препарата  $\text{BaS}^{35}\text{O}_4$  с удельной активностью порядка 100 мкюри/г эта величина повышается до 7,9—8 м<sup>2</sup>/г.

Естественно, что величины адсорбции газов и паров на поверхности радиоактивных препаратов больше, чем на поверхности нерадиоактивных. Это положение, однако, не может быть распространено на адсорбцию из растворов. Поскольку в последнем случае большое влияние на адсорбцию оказывает величина и, главное, знак зарядов на поверхности адсорбента и адсорбирующейся частицы, очевидно, что введение радиоактивности в твердый адсорбент может привести как к повышению, так и к понижению величин адсорбции по сравнению с нерадиоактивным адсорбентом.

Радиоактивность кристаллического тела оказывает заметное влияние и на скорость растворения веществ, что естественно, поскольку в кинетическое уравнение растворимости входит величина истинной поверхности растворяющегося кристалла. Аналогично изменяется и кинетика процессов испарения.

Основные исследования по влиянию радиоактивности твердых тел на их физико-химические свойства были выполнены Викт. И. Спициным.

**Влияние внешнего облучения на физико-химические свойства твердых тел.** Исследование влияния внешнего облучения на свойства твердых тел помимо самостоятельного интереса, который представляет этот раздел радиационной химии, проводилось также в связи с проблемой радиационной стойкости различных конструктивных материалов.

Облучение кристаллов ведет как к изменению регулярности строения кристаллической решетки, так и к радиолизу химического соединения, образующего кристалл. Исследования показали, что облучение ионных кристаллов ведет к увеличению числа анионных и катионных вакансий. При этом часть электронов, образовавшихся в результате радиолиза, занимают анионные вакансии. Подобное расположение электронов обуславливает изменение электропроводности по сравнению с электропроводностью необлученного кристалла.

Заполнение (частичное или полное) катионных и анионных вакансий ионных кристаллов ведет к появлению в результате облучения центров окраски. Интересно и важно в практическом отношении явление возникновения окраски стекол при облучении, обнаруженное еще первыми исследователями радиоактивности. Появление окраски обусловлено окислительно-восстановительными процессами, протекающими в стекле при облучении. Так, процесс  $Mn^{2+} \sim \rightarrow Mn^{3+} + e$  приводит к появлению пурпурного окрашивания, процесс  $Na^{+} + e \rightarrow Na$  — к образованию необычайно красивой голубой окраски.

Радиолиз ионных кристаллов не приводит к появлению принципиально новых продуктов по сравнению с радиолизом растворов. Так, при радиолизе нитратов образуется нитрит-ион и молекулярный кислород. Пергалогенаты восстанавливаются до галогенидов, выделяя молекулярный кислород.

Предварительное облучение твердых тел часто оказывает заметное влияние на кинетику последующих реакций с их участием. Так, резко ускоряется термическое разложение оксалата и перманганата серебра. Природа влияния внешнего облучения на кинетику химического процесса такая же, как и в случае самооблучения.

Облучение твердых органических соединений ведет к радиолизу, продукты которого имеют примерно такой же состав, как и в случае облучения газообразных или жидких органических соединений.

Известным своеобразием отличается радиолиз органических соединений, адсорбированных на поверхности твердых тел.

## Раздел V

# ПРИМЕНЕНИЕ ИЗОТОПОВ В ХИМИЧЕСКОЙ ПРОМЫШЛЕННОСТИ

### Глава 13. ПРИМЕНЕНИЕ ИЗОТОПОВ ДЛЯ РАЗРАБОТКИ ТЕХНОЛОГИИ ПРОИЗВОДСТВЕННЫХ ПРОЦЕССОВ И ОПЕРАЦИЙ

Проведение определенного процесса в химической технологии состоит в осуществлении самой химической реакции и организации контроля за течением процесса. В свою очередь, для осуществления химической реакции необходимо изучить механизмы этой реакции, а также особенности ее протекания, обусловленные промышленными масштабами процесса. Первая из этих задач по своей постановке не отличается сколь-нибудь принципиально от применения изотопов для изучения механизма химических реакций в лабораторной практике. Что же касается особенностей технологического процесса, то здесь прежде всего надо назвать разработку различных операций, сопровождающих проведение химической реакции в промышленности (перемешивание, фильтрование и т. п.).

Специфичными являются задачи контроля за течением процесса в химической промышленности. Помимо очевидной цели, которую преследует подобный контроль, — определение степени полноты протекания химической реакции — здесь следует назвать такие задачи, как определение уровня жидкости в реакционных емкостях, объема или веса реагентов, вводимых в реакцию и т. п.

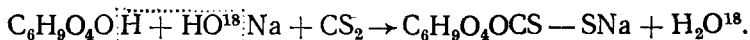
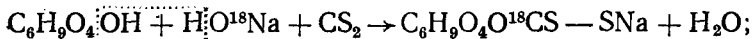
Применение изотопов, в особенности радиоактивных, позволяет успешно решать многие из перечисленных задач.

Применение изотопов для разработки технологии химических процессов. Целлюлозно-бумажная промышленность. Изотопы были применены для изучения строения ряда соединений, а также механизма химических реакций при получении продуктов и полупродуктов целлюлозно-бумажного производства.

Исследование скорости обмена дейтерия между тяжелой водородной водой и гидроксильными группами целлюлозы позволило определить соотношение между аморфной и кристаллической формами целлюлозы: в первой из них обмен протекает со значительно большей скоростью, чем во второй.

Изучение ионно-обменных характеристик целлюлозы с помощью радиоизотопной индикации позволило определить удельное содержание карбоксильных групп в целлюлозе, приготовленной различными методами.

Тяжелый кислород был применен для изучения механизма реакции ксантогенирования целлюлозы; использование  $\text{NaO}^{18}\text{H}$  позволило сделать выбор между двумя возможными механизмами:



Полный переход  $\text{O}^{18}$  в образующуюся при ксантогенировании воду указывает на протекание процесса по второму механизму.

Нитрирование целлюлозы смесью  $\text{HNO}_3 + \text{H}_2\text{SO}_4 + \text{H}_2\text{O}^{18}$  позволило установить, что механизм процесса заключается в присоединении катиона  $\text{NO}_2^+$  к гидроксигруппе с вытеснением протона:  $\text{ROH} + (\text{NO}_2^{18})^+ \rightarrow \text{RO} \cdot \text{NO}_2^{18} + \text{H}^+$ . Отсутствие обмена между нитратом целлюлозы и  $\text{H}_2\text{O}^{18}$  в тех условиях, при которых обмен между водой и азотной кислотой либо неорганическими нитратами протекает полностью, приводит к заключению, что в нитрате целлюлозы азот содержится, по-видимому, в форме нитрогруппы, а не иона  $\text{NO}_3^-$ .

Изучение в промышленных условиях целлюлозной массы с прочно адсорбированным на ее поверхности йодистым серебром, меченным радиоiodом, позволило определить распределение в бумаге волокон, перешедших в нее из целлюлозы, вводимой на различных стадиях получения бумаги.

**Резиновая промышленность.** С помощью радиоизотопа  $\text{S}^{35}$  изучался ряд вопросов механического и химического поведения серы в условиях вулканизации. Была исследована диффузия серы в резину различных сортов в широком интервале температур. Для измерения диффузии серы, содержащая определенное количество  $\text{S}^{35}$ , наносилась на одну сторону резиновой пластинки, измерения же радиоактивности производились с другой стороны пластинки.

Растворимость серы в каучуках различной разновидности была также исследована с помощью  $\text{S}^{35}$ .

При добавлении в вулканизируемый каучук окиси цинка, моносulfида тетраметилтиурама и радиосеры было установлено, что большая часть элементарной серы переходит в образующийся при вулканизации и обладающий сильно ускоряющим процесс вулканизации действием диметилдитиокарбамат цинка.

С помощью радиосеры был изучен ряд вопросов механизма эмульсионной полимеризации неопрена. Было установлено, что один атом серы в образующемся полимере приходится на цепочку, содержащую 80—100 молекул исходного неопрена. Влияние тетраэтилтиурамдисульфид на некоторые механические свойства полимера объясняется тем, что этот препарат извлекает часть атомов серы из полисульфидной цепи.

Многие особенности химического поведения серы в каучуках были установлены при изучении обмена серусодержащих соединений, входящих в состав каучука, с элементарной серой.

Характер распределения сажи, вводимой в каучук при вулканизации, изучался с помощью радиоизотопа  $S^{34}$ . Было установлено, что такие важнейшие свойства каучука, как эластичность и предел прочности на растяжение, определяются степенью равномерности распределения сажи в объеме каучука.

Поглощение каучуком молекулярного кислорода исследовалось с помощью  $O^{18}$ .

Многие вопросы применения изотопов для исследования технологических процессов получения резины были изучены Г. А. Блохом.

Производство полимерных материалов. Метод меченых атомов широко применялся для изучения механизма разнообразных химических процессов полимеризации. Принцип применения метода и выводимые заключения в данном случае не отличаются от тех, которые положены в основу исследования механизма химических процессов с помощью изотопных индикаторов (см. гл. 9).

Для некоторых систем было установлено, что инициаторы полимеризации включаются в цепь полимера. Применение метода меченых атомов позволило не только определить места включения инициаторов в полимерную молекулу, но и найти количество (долю) молекул инициатора, приходящееся на одну полимерную цепочку. Так, при

эмульсионной полимеризации стирола, инициируемой персульфатом, применение  $K_2S_2O_8^{35}$  позволило определить, что в образующемся полимере содержится около 0,02% серы, попавшей туда из инициатора.

Специфическое применение в химии полимеров метод меченых атомов нашел для определения молекулярной массы полимеров. Так, например, себациновая кислота  $(CH_2)_8(COOH)_2$  конденсировалась в толуоловом растворе с декандиолом  $C_{10}H_{20}(OH)_2$  и октадекандиолом  $C_{18}H_{36}(OH)_2$  в присутствии *n*-толуолсульфохлорида, меченного  $S^{35}$ . Учитывая, что толуолсульфохлорид присоединяется к обоим концам образующейся полимерной молекулы, по удельной радиоактивности образующегося продукта можно было рассчитать его молекулярную массу.

Очень полезное применение радиоизотопная индикация нашла для разработки сложных аналитических методик разделения высших полимеров. Принцип применения метода меченых атомов в данном случае аналогичен описанному в гл. 10: один из разделяемых компонентов метится соответствующим радиоизотопом, и полнота выделения его из многокомпонентной смеси контролируется по уменьшению радиоактивности остатка; очевидно, что полное выведение радиоактивности из смеси отвечает полному выделению исследуемого компонента.

С помощью радиоизотопов исследовался ряд физических и механических свойств полимеров, определение которых является необходимым в технологии этих веществ. Так, именно этим методом были получены важные в технологическом отношении данные о скорости диффузии пластификаторов. Применение тритиевой воды (ТНО) позволило получить точные данные о проникании воды в пластмассы. Таким образом с помощью тритиевой воды получены наиболее надежные данные об эффективности различных влагозащитных материалов.

**С и л и к а т н а я   п р о м ы ш л е н н о с т ь.** Применение радиоизотопной индикации позволяет исследовать подвижность ряда элементов, входящих в состав стекла. Так, с помощью радионатрия исследовался обмен между стеклом и натрийсодержащим водным раствором. Полученные данные позволили разработать рациональную технологию приготовления стекла для изготовления стеклянных электродов.

Аналогичным образом получены данные об устойчи-

восте стекол в различных средах. В этой серии экспериментов стекло метилось соответствующим радиоизотопом, чаще всего  $\text{Na}^{24}$ , и определялся переход радиоактивности в агрессивную среду.

Данные о подвижности различных компонентов в структуре стекла, представляющие значительный интерес для разработки рациональной технологии плавки стекольной шихты, также были получены с помощью метода меченых атомов. Так, была изучена самодиффузия в стекле натрия, свинца и некоторых других элементов. Именно с помощью  $\text{Na}^{24}$  было открыто интересное явление электролитической неравноценности ионов натрия в стекле: под действием приложенной к стеклу разности потенциалов различные ионы натрия обладают различной подвижностью; часть ионов натрия остается неподвижной даже при очень продолжительном воздействии разности потенциалов.

С помощью различных радиоизотопов исследовалась структура клинкерного цемента и, прежде всего, размер зерен. С этой целью исследовался обмен  $\text{Ca}^{45}$  между клинкером и раствором  $\text{Ca}^{45}\text{Cl}_2$ . Очевидно, что степень гетерогенного обмена, протекающего с большой скоростью лишь между поверхностью и раствором, пропорциональна величине истинной поверхности зерен клинкера. Следовательно, по величине степени обмена можно судить о поверхности и величине зерен клинкера.

Применение радиоизотопов позволило получить важные данные о скорости перемещения шихты во вращающихся трубчатых печах цементного производства.

Смежные отрасли промышленности. Радиоактивные изотопы нашли эффективное применение в металлургической промышленности для решения ряда вопросов, близких по своей специфике к химико-технологическим.

С помощью радиоизотопов получены ценные данные о кинетике процессов шлакообразования. Так, кинетику взаимодействия жидкого металла с рудой и известняком, используемым в завалке, изучали, вводя в отдельные компоненты завалки соответствующие радиоизотопы ( $\text{P}^{32}$ ,  $\text{Ca}^{45}$  и др.). По мере проведения плавки отбирались пробы металла и шлака, измерение радиоактивности которых позволяло получить данные о кинетике процесса.

С помощью метода изотопного разбавления определяли количество шлака в мартеновской печи. Для этого вводили

в шлак радиоактивные препараты  $P^{32}$  или  $Ba^{131}$  известной удельной активности и затем отбором проб шлака определяли уменьшение удельной активности, из чего по уравнениям метода изотопного разбавления (см. гл. 10) рассчитывали общее количество шлака. Данные о количестве шлака, в свою очередь, позволяют решить важные технологические проблемы, например, проблему влияния количества шлака на технологические показатели плавки.

С помощью радиоактивных изотопов исследовалось поведение в процессе плавки многих неметаллических элементов. Так, индикация радиоизотопом  $S^{36}$  позволила исследовать переход серы из газовой фазы в ванну мартеновской печи и переход серы из металла в шлак и газовую фазу. В первом случае радиосера вводилась в газообразное топливо, во втором — в металл. Было найдено, что металлическая шихта поглощает около 30% всей серы из газа, причем из этого количества около 0,1% поглощается за время прогрева шихты. Десульфурация металла протекает тем лучше, чем больше окиси железа содержится в шлаке.

Применение радиосеры позволило высказать предположения относительно преимущественного источника серы в металле. Известно, что сера переходит в металл преимущественно из кокса, причем в коксе сера находится как в колчедане породы, так и в виде органических соединений и неорганических сульфатов золы. Попеременно вводя  $S^{36}$  в каждый из серусодержащих компонентов кокса, определяли кинетику перехода серы в металл.

Аналогичным путем исследовалось поведение фосфора.

Обширное и полезное применение радиоизотопы нашли при исследовании износа огнеупорных материалов. При этом изучалась как диффузия окислов железа в огнеупоры (индикация  $Fe^{59}$ ), так и разрушение огнеупоров в процессе плавки, для чего материал огнеупора метился радиофосфором либо радиокальцием.

Применение радиоизотопов позволило существенно дополнить методику металлографических исследований. С помощью радиографической методики получают картину распределения компонентов и данные о форме зерен с фосфористой и углеродной эвтектиках.

Исключительно ценные и обширные данные получены при изучении трения и износа материалов с помощью радиоизотопов. Однако изложение круга исследовавшихся здесь проблем выходит за рамки тематики этой книги.

**Разработка техники производственных операций в химической промышленности.** В ряде случаев одним из основных условий успешного проведения технологического процесса является полнота смешивания компонентов реакции. Разработка условий полноты смешивания часто является нелегкой задачей; нередко для получения гарантированной полноты смешивания процесс перемешивания ведут чрезмерно долго, что ведет к излишнему расходу времени и энергии.

Проверка полноты смешивания может быть проведена с применением различных изотопных и неизотопных индикаторов. Методика разработки условий в данном случае весьма проста: радиоизотоп вводится в один из компонентов перемешиваемой смеси и затем через определенные промежутки времени из различных участков реакционной емкости отбираются пробы, радиоактивность которых служит мерой степени перемешивания. Очевидно, что полному перемешиванию будет отвечать одинаковая удельная активность проб из любого участка реакционной емкости.

Аналогичная методика находит применение и во многих смежных областях промышленности. Так устанавливаются условия перемешивания различных сортов нефти в нефтепроводах, компонентов горючих газов и т. п.

Применение радиоизотопов позволяет эффективно решать и обратную задачу — разработку методики разделения компонентов смеси. Принципы метода были описаны в гл. 10. Эта область применения радиоизотопов в химической промышленности относится к числу наиболее важных. Универсальность методики позволяет с одинаковым успехом использовать ее во всех отраслях химической промышленности, где необходимо проведение операций разделения. Неоценимое значение данная методика имеет для разработки методов получения веществ высокой и сверхвысокой степени чистоты, когда возможно полное отделение примесей является основным условием получения необходимого продукта.

Варианты метода изотопного разбавления находят разнообразное применение для определения количества вещества, находящегося в реакционной емкости. Так, наиболее удобной методикой определения количества ртути в электролитических ваннах производства едкого натра электролизом на ртутном катоде является изотопное разбавление препарата ртути с известной удельной актив-

ностью  $\text{Hg}^{197}$ . Относительно малый период полураспада  $\text{Hg}^{197}$  (65 ч) и высокая точность метода обуславливают его широкое применение.

Объем емкостей, через которые проходят потоки реакционных смесей, можно определять, вводя в контролируемый сосуд определенное количество радиоактивности. Удельная активность вещества, находящегося в данной емкости, уменьшается по экспоненциальному закону тем быстрее, чем больше отношение объема проходящей через сосуд жидкости к объему сосуда. Поскольку в уравнение, связывающее изменение активности со временем протекания определенного объема жидкости, входит объем сосуда, последняя величина может быть весьма точно определена в результате измерения радиоактивности нескольких последовательно отбираемых проб.

С помощью метода изотопного разбавления можно определять скорость потоков в коммуникациях химической аппаратуры. Для этого в поток жидкости или газа вводят изотопный или неизотопный радиоактивный индикатор и определяют удельную активность смеси на различных участках движения потока. Отношение удельных активностей потоков в месте введения пробы и в контролируемом участке позволяет рассчитать скорость движения потока. Подобная методика позволяет изучить поток жидкости в технических перегонных колоннах, для чего в верхнюю тарелку колонны вводится радиоизотопная метка и затем определяется активность проб жидкости, взятых с различных тарелок.

Кроме того, существует еще ряд изотопных методов определения скорости движения жидкостных и газовых потоков. Так, в трубопровод вводят радиоизотопную метку и, располагая вдоль трубы радиоизмерительные устройства, фиксируют скорость перемещения метки. Предложен также метод, при котором, создавая во всем потоке равномерную радиоактивность, измеряют количество импульсов, приходящееся на определенное сечение трубопровода.

Изотопные методы применяются также для определения степени расходования и путей уноса катализаторов в химико-технологических процессах гетерогенного катализа. Так, с помощью  $\text{Pt}^{197}$  определялось разрушение платинового катализатора в процессе получения серной кислоты и обнаруживались участки в аппаратуре, где происходит наибольшее оседание уносимой платины.

В ряде случаев радиоизотопные методы с успехом применялись для контроля герметичности химической аппаратуры. Изотопная метка вводится во внутреннее пространство аппаратуры и определяется радиоактивность в районе контактных уплотнений или швов.

Весьма удобна радиоизотопная методика для изучения качества разнообразных фильтров. Данные о пропускающей способности фильтров и об их эффективности могут быть получены за чрезвычайно короткое время, если метить фильтрующий объект радиоизотопом с достаточно высокой энергией излучения.

#### **Глава 14. РАДИОАКТИВНЫЕ ИЗОТОПЫ В ПРИБОРАХ КОНТРОЛЯ И АВТОМАТИЗАЦИИ ТЕХНОЛОГИЧЕСКИХ ПРОЦЕССОВ В ХИМИЧЕСКОЙ ПРОМЫШЛЕННОСТИ**

Применение ионизирующего излучения позволило разработать принципиально новые методы контроля и автоматизации проведения технологических процессов в химической промышленности. Внедрение этих методов в практику химической промышленности принесло громадный экономический эффект. Широкое внедрение радиоизотопных методов контроля и автоматизации в химическую промышленность относится к числу важнейших народнохозяйственных задач.

**Элементы теории приборов с радиоизотопными датчиками.** Имеется ряд способов реализации функциональной зависимости между значениями определяемого параметра технологического процесса и величиной выходного сигнала детектора излучения.

Датчики с прямым измерением интенсивности излучения работают в приборах, измерительная часть которых собрана по схеме детектор излучения → усилитель → показывающий прибор. При этом возможны различные варианты составления измерительных схем (рис. 37).

**Прямая схема** (рис. 37, а) предусматривает непосредственную зависимость потока излучения, падающего на приемник, от поглощающей способности образца. Так, например, если контролируемый образец — движущаяся лента, то уровень регистрируемого излучения будет обратно пропорционален толщине ленты.

Дифференциальная схема (рис. 37, б) основана на сравнении двух потоков излучения, первый из которых проходит через эталонный образец, а второй — через контролируемый.

Компенсационная схема (рис. 37, в) основана на одном общем источнике излучения, поток которого проходит через контролируемый образец и через

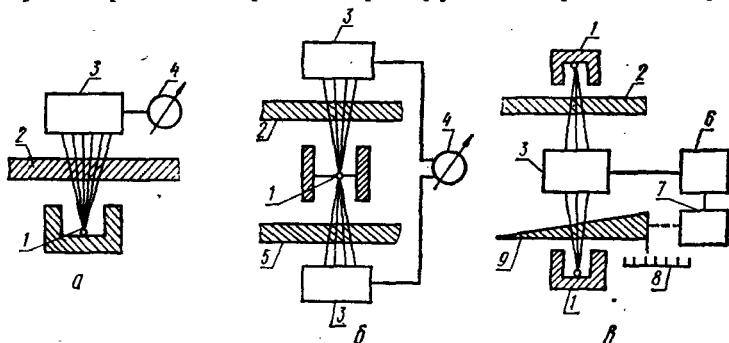


Рис. 37. Основные схемы приборов с радиоизотопными датчиками: а — прямая; б — дифференциальная; в — компенсационная; 1 — источник излучения; 2 — контролируемый объект; 3 — приемник излучения; 4 — индикатор; 5 — эталон; 6 — усилитель; 7 — серводвигатель; 8 — шкала отсчета; 9 — компенсационный клин.

так называемый компенсационный клин. Схема отрегулирована таким образом, что при равенстве потоков сигнал на выходе приемника равен нулю. Перемещающий компенсационный клин, определяющий точку, отвечающую равенству потоков; если клин предварительно прокалиброван, подобная манипуляция позволяет определить необходимое свойство измеряемого образца.

Схема измерений по методу контрольного сигнала (рис. 38) позволяет повысить эффективность использования потока излучения и, следовательно, допускает применение более слабых по сравнению с предыдущими схемами источников. На приемник излучения 1 одновременно действуют два потока излучения — измеряемый  $I_{изм}$  и контрольный  $I_{контр}$ . Контрольный поток периодически прерывается с частотой  $\nu_1$  при помощи модулятора 2. При этом постоянная составляющая  $I_0$  тока на выходе приемника излучения пропорциональна сумме  $I_{изм} + I_{контр}$ , а амплитуда переменной составляющей  $I_m$  — интенсивности контрольного пото-

ка. Напряжение с выхода приемника дополнительно модулируется от частоты  $\nu_1$  в частоту  $\nu_2$  ( $\nu_2 \gg \nu_1$ ) в преобразователе 3 и, усиливаясь в усилителе 4, поступает на детекторы 5 и 7. В первом из этих детекторов выделяется постоянное напряжение  $V_1$ , пропорциональное сумме измеряемого и контрольного потоков, а в детекторе 7 — напряжение  $V_2$ , пропорциональное интенсивности контрольного потока излучения. Отношение  $V_1/V_2$  на выходе 6 позволяет определить величину свойства измеряемого объекта.

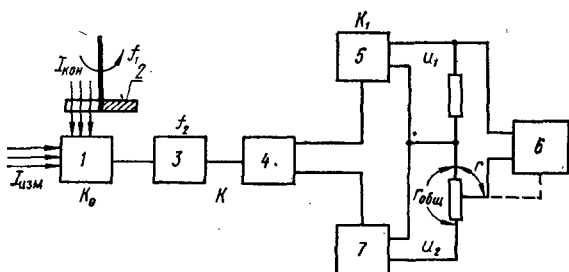


Рис. 38. Схема измерения по методу контрольного сигнала.

Из перечисленных измерительных схем наиболее распространены приборы и устройства, работающие по принципу прямой схемы. Датчики этой схемы могут быть классифицированы по характеру излучения.

Датчики с переменной геометрической формой рабочего пучка излучений основаны на изменении взаимного расположения источника и приемника излучения. Одна из возможных схем этого типа датчиков приводится на рис. 39. Изменение величин свойства измеряемого объекта (например, уровня жидкости) ведет к изменению положения источника радиоактивного излучения 1, который перемещается по траектории  $ab$ . При этом изменение уровня излучения, фиксируемого приемником 2, зависит от расстояния источника до приемника (рис. 39, а) либо от угла, под которым поток излучения падает на приемник (рис. 39, б).

Датчики с переменным ослаблением излучения, принципиальная схема которых совпадает со схемой, приведенной на рис. 37, а, характеризуются постоянством уровня излучения, создаваемого источником, и изменением

поглощающих свойств образца. Последнее обстоятельство обуславливает различный уровень регистрируемого приемником излучения.

В тех случаях, когда контролируемый образец радиоактивен, измерения различных свойств этого образца, связанных с радиоактивностью, проводится с помощью схем, основанных на датчиках с переменной активностью

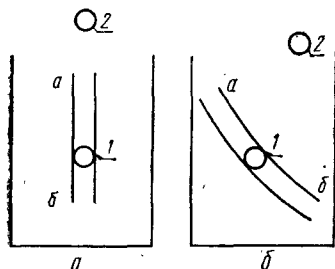


Рис. 39. Схемы с переменной геометрической формой рабочего пучка излучения.

источника. Так, например, при непрерывном измерении зависящей от наличия калия радиоактивности уровень регистрируемого приемником излучения будет зависеть либо от концентрации калия в контролируемом объекте, либо от количества калийсодержащего объекта.

Датчики с использованием рассеянного излучения основаны на измерении излучения, отразившегося от контролируемого объекта. В этом случае источник излучения располагается между контролируемым объектом и эталонным образцом. Естественно, что при этом необходимо принять меры, чтобы собственное излучение источника не попадало в детектор (рис. 40).

Работа датчиков с прямым использованием ионизирующего действия излучения основана на ионизации газов под действием излучения. При этом степень ионизации связывается с параметрами контролируемого объекта (например, давлением газа).

**Погрешности измерительных схем приборов на основе ионизирующего излучения.** Погрешности измерительных схем подразделяются на статистические и динамические.

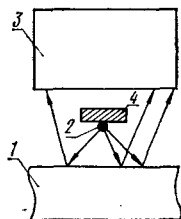


Рис. 40. Схема датчика, работающего на рассеянном излучении:

1 — контролируемый объект; 2 — источник излучения; 3 — детектор; 4 — экран.

Первые из них обусловлены неравномерностью распада; очевидно, что чем выше активность радиоизотопа в датчике, тем неравномерность распада будет сказываться в меньшей степени. Статистические ошибки обусловлены в данном случае еще и тем обстоятельством, что количество электронов в токе, вызванном в преобразователе действием излучения, на 5—11 порядков превышает количество дискретных частиц в потоке радиоактивного излучения.

Динамические погрешности обусловлены частотой изменения измеряемого параметра. Так, например, при радиометрическом контроле толщины ленты динамическая погрешность при двадцати отклонениях, превышающих заданное, на одном погонном метре будет выше, чем при пяти подобных отклонениях (при одинаковой скорости движения ленты). Кроме того, динамические погрешности зависят от инерционности измерительного прибора (детектора). Очевидно, что если инерционность детектора будет соизмерима с частотой изменения измеряемого параметра, это приведет к весьма большой динамической погрешности измерения.

Величина статистической погрешности  $\delta I_{\text{ст}}$  определяется выражением

$$\delta I_{\text{ст}} = \frac{1}{\sqrt{NF\tau}}, \quad (14.1)$$

где  $N$  — число частиц (квантов) в потоке, попадающее в приемник за единицу времени;  $F$  — эффективность регистрации излучения;  $\tau$  — время измерения.

**Приборы контроля с радиоактивными датчиками, применяемые в химической промышленности.** Измерение толщины материалов и покрытий основано на пропорциональности отношения падающего и прошедшего потоков излучений количеству вещества, через которое прошло излучение (см. уравнение (3.1)). Приборы для определения толщины материала — толщиномеры, — действие которых основано на проникании излучения, находят широкое применение в химической и смежных областях промышленности. Основные преимущества радиоактивных толщинометров по сравнению с приборами, основанными на других принципах, заключаются прежде всего в том, что измерения проводятся бесконтактно и непрерывно. Эти особенности радиоактивных толщинометров оказываются особенно удобными при контроле толщины

лент, тканей, проката, труб и т. п. Наша промышленность выпускает ряд толщиномеров, предназначенных для контроля образцов различной природы и габаритов. Принципиальная схема одного из таких толщиномеров ИТ-5252 приведена на рис. 41. Прибор позволяет проводить измерения толщины стальной ленты с точностью 0,01 м.

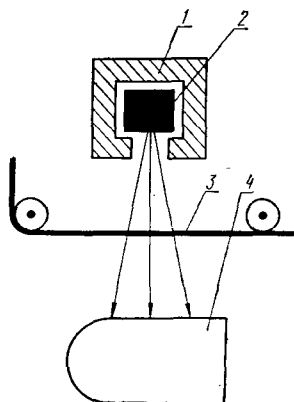


Рис. 41. Блок-схема измерителя толщины 5250:

1 — защита; 2 — источник излучения; 3 — контролируемый объект; 4 — приемник излучения.

В зависимости от толщины и поглощающей способности материала контролируемого изделия в толщиномерах применяются  $\beta$ - и  $\gamma$ -источники с различной энергией излучения ( $\text{Sr}^{90}$ ,  $\text{Tl}^{204}$ ,  $\text{Co}^{60}$ ,  $\text{Cs}^{134}$ ).

Действие второй группы толщиномеров основано на отражающей способности излучения. Обычно для этой цели применяются источники  $\beta$ -излучения. Интенсивность отраженного излучения с увеличением толщины контролируемого объекта увеличивается до тех пор, пока не будет достигнута толщина, при которой интенсивность отраженного потока уже не будет изменяться с увеличением толщины.

Если измеряемый объект состоит из двух слоев различных материалов, в которые входят различные элементы-отражатели с различными порядковыми номерами  $Z_1$  и  $Z_2$ , то максимальные отраженные потоки от каждого из элементов относятся в соответствии с законом

$$\frac{I_1}{I_2} = \left( \frac{Z_1}{Z_2} \right)^n, \quad (14.2)$$

где  $n$  — постоянный коэффициент, равный обычно 0,7—0,8 и зависящий от условий опыта и, прежде всего, от геометрии измерений.

С помощью уравнения (14.2) можно измерять толщину покрытий, причем точность измерений будет тем выше, чем больше разность порядковых номеров элементов-отражателей покрытия и подложки, на которую нанесено покрытие.

На рис. 42 приведена блок-схема одного из выпускае-

мых нашей промышленностью толщиномеров ТОР-1, основанного на отражающей способности  $\beta$ -излучения.

**Измерение уровня.** Бесконтактные методы измерения уровня жидкости или сыпучих материалов, основанные на применении радиоизотопных датчиков, находят широкое применение в химической промышленности. Применение этих методов особенно целесообразно в тех часто встречающихся случаях, когда измеряемый объект

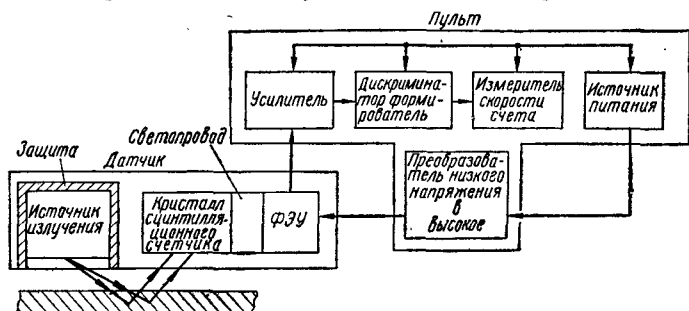


Рис. 42. Блок-схема радиоизотопного толщиномера ТОР-1.

является чрезвычайно агрессивным (например, плавиковая кислота или жидкий фтористый водород и т. п.), ядовитым (жидкий хлор) либо светочувствительным, когда измерение уровня с помощью водомерного стекла оказывается невозможным. Особенно удобными оказываются бесконтактные методы измерения уровня в том случае, если жидкости находятся под высоким давлением.

Существуют две принципиальные схемы радиоизотопного бесконтактного измерения уровня (рис. 43). Схемы первого типа основаны на изменении интенсивности излучения, создаваемого источником излучения, который находится на плавающем на поверхности жидкости поплавке (рис. 43, а). При этом приемники излучения находятся вне сосуда.

Схемы второго типа (рис. 43, б) основаны на измерении толщины слоя жидкости (сыпучего материала) в емкости. В ряде случаев, особенно при измерении сильно поглощающих объектов, удобной оказывается схема, основанная на резком изменении характера поглощения при совпадении положения передвигающихся вдоль стенки сосуда источника и приемника излучений с уровнем жидкости либо сыпучего материала (рис. 43, в).

Если контролируемый объект представляет собою богатое водородом либо другими легкими элементами вещество, весьма точное определение уровня может быть проведено с помощью приборов, действие которых основано на замедлении нейтронов. Принципиальная схема нейтронного уровнемера приведена на рис. 44. Приборы состоят из источников быстрых нейтронов и счетчика медленных нейтронов. Определение уровня проводят, перемещая источ-

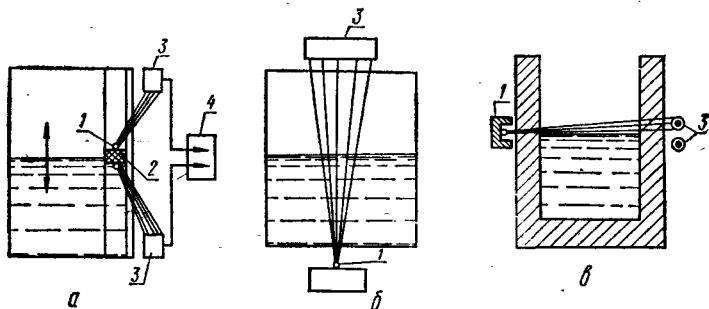


Рис. 43. Основные схемы измерения уровня:

*а* — поплавковый метод; *б* — метод, основанный на измерении толщины слоя жидкости; *в* — метод движущегося источника; 1 — источник излучения; 2 — поплавок; 3 — приемник излучения; 4 — блок измерения.

ник и приемник нейтронов вдоль оси сосуда. Поскольку количество медленных нейтронов, фиксируемых приемником, резко возрастает при прохождении потока через измеряемый объект, с помощью этого метода может быть проведено весьма точное определение уровня.

Измерение плотности и массы. При постоянной толщине контролируемого объекта и при приблизительно постоянном его химическом составе уровень проникающего через измеряемый образец излучения обратно пропорционален его плотности. При постоянных плотности и химическом составе контролируемых образцов уровень проникающего излучения обратно пропорционален их весу. На этих принципах основаны бесконтактные методы измерения плотности и веса.

Радиоизотопные плотномеры предназначены для измерения плотности жидкости, растворов, эмульсий, пульп, глубинных слоев почв и грунтов различной природы и т. п. Принципиальная схема жидкостного плотномера представлена на рис. 45.

Бесконтактные методы измерения уровня находят полезное применение при регулировании и автоматизации процессов разделения жидкости. Поскольку большей частью компоненты разделяемой жидкой смеси характеризуются различной плотностью, изменение состава фракций можно контролировать по измерению плотности.

Аналогично радиоизотопные методы измерения плотности находят применение при контроле малых отклонений кон-

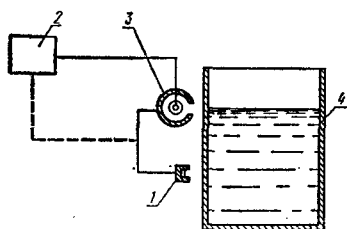


Рис. 44. Принципиальная схема нейтронного уровнемера:

1 — источник быстрых нейтронов; 2 — электронный блок; 3 — счетчик медленных нейтронов; 4 — сосуд с измеряемым уровнем жидкости.

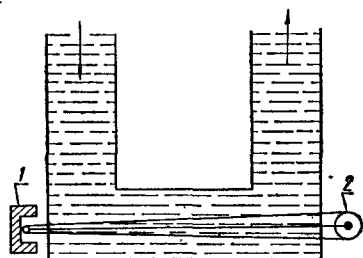


Рис. 45. Принципиальная схема радиоизотопного плотнмера:

1 — источник излучения; 2 — приемник излучения.

центраций жидкости в тех случаях, когда условием ведения технологического процесса является соблюдение постоянства состава, а следовательно, и плотности раствора.

Гамма-электронные конвейерные весы предназначены для непрерывного бесконтактного взвешивания различных образцов, проходящих по конвейеру. Измерение мгновенного значения массы взвешиваемого материала в этих установках основано на зависимости степени поглощения излучения от веса контролируемого материала.

Измерение давления газа. Методы измерения давления газа с помощью радиоизотопных источников излучения основаны на ионизирующем действии излучения. В случае не очень больших давлений ( $10^{-1}$ — $10^5$  Па) количество ионизированных молекул пропорционально концентрации молекул, т. е. плотности газа. Ток ионизационной камеры 1, внутри которой помещен источник  $\alpha$ -излучения активностью  $C$  мкюри, связан с давлением внутри камеры уравнением

$$I = 7,8 \cdot 10^{-5} C \eta e N H p, \quad (14.3)$$

где  $\eta$  — коэффициент использования источника;  $e$  — заряд электрона, Кл;  $N$  — число пар ионов, образованных одной  $\alpha$ -частицей на 1 м пути;  $H$  — длина камеры, м;  $p$  — давление газа, Па.

Принципиальная схема  $\alpha$ -ионизационного манометра приведена на рис. 46.

Поскольку различные газы обладают различной способностью ионизироваться под действием постоянного потока

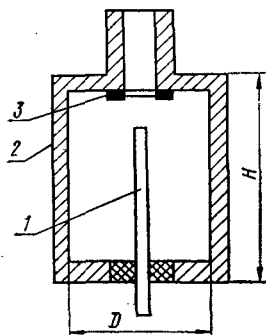


Рис. 46. Принципиальная схема  $\alpha$ -ионизационного манометра:

1 — коллекторный электрод;  
2 — камера; 3 —  $\alpha$ -излучатель.

радиоактивного излучения, характер ионизационных токов, возникающих в камерах, зависит от химического состава

газа. Это обстоятельство может быть использовано для газового анализа. В ионизационных газоанализаторах давление газа поддерживается постоянным, калибровка анализатора проводится на определенные газовые смеси.

На описываемом принципе основаны также приборы контроля состава воздуха. Присутствие в воздухе некоторых газов, резко снижающих подвижность отрицательных ионов ( $\text{Cl}_2$ ,  $\text{CCl}_4$ ,  $\text{SO}_2$ ,  $\text{CS}_2$ ,  $\text{NH}_3$ ,  $\text{H}_2\text{S}$ ), с помощью радиоизотопных ионизационных камер может быть легко обнаружено и идентифицировано.

**Измерение влажности.** Методы измерения влажности с помощью источников излучения основаны на том, что вода, как это отмечалось ранее, сильно замедляет

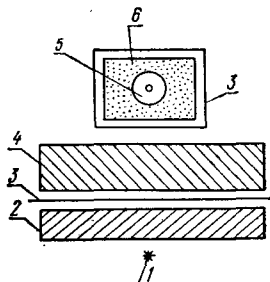


Рис. 47. Принципиальная схема нейтронного измерителя влажности:

1 — источник быстрых нейтронов; 2 — замедляющий слой; 3 — поглотитель медленных нейтронов; 4 — измеряемый объект; 5 — детектор медленных нейтронов; 6 — замедлитель нейтронов.

нейтроны. Количество медленных нейтронов, образующихся в веществе при облучении быстрыми протонами, пропорционально содержанию влаги в веществе (эта пропорциональность соблюдается достаточно строго, если в образцах отсутствуют соединения других хорошо замедляющих нейтроны элементов — гелия, лития, бериллия, бора и углерода).

Принципиальная схема нейтронного измерителя влажности приведена на рис. 47. В схеме присутствует слой железа, назначение которого — сдвигать спектр нейтронов, испускаемых нейтронным источником, в сторону более низких энергий, а также слой кадмия, поглощающего остаточные тепловые нейтроны, прошедшие через слой железа.

Нейтронные измерители влажности применяют

для определения влаги в почвах, сыпучих телах и т. п.

**Приборы автоматизации с радиоактивными датчиками, применяемые в химической промышленности. Радиоизотопные реле.** Радиоизотопными реле называются устройства релейного типа, действие которых основано на регистрации изменения интенсивности определенного типа радиоактивного излучения. Реле сконструированы таким образом, что они срабатывают в тот момент, когда интенсивность излучения достигает какого-либо определенного, чаще всего экстремального (т. е. максимального либо минимального) значения. Обязательными структурными узлами радиоизотопных реле (принципиальная схема дана на рис. 48) являются детектор излучения и выходной релейный элемент (электромагнитное реле).

Принцип работы радиоизотопного реле заключается в следующем. При малой интенсивности излучения, попадающего в детектор, сигнал на выходе усилителя недостаточен для притягивания якоря электромагнитного реле. Как только излучение достигает определенной пороговой интенсивности, электромагнитное реле срабатывает. Указанная последовательность операций обратима, т. е. при уменьшении интенсивности излучения происходит

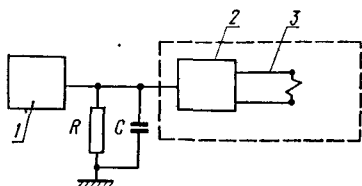


Рис. 48. Структурная схема радиоизотопного реле:

1 — детектор; 2 — усилитель; 3 — выходное реле.

размыкание электромагнитного реле и отключение соответствующего канала передачи сигналов.

Советской промышленностью выпускается ряд радиоизотопных релейных приборов различного назначения: бесконтактная сигнализация уровня жидких, твердых и сыпучих материалов в закрытых емкостях (гамма-реле ГР-6 и ГР-7, РГЭ-2Н, РГЭ-2В), бесконтактный счет предметов (счетчик РСР-12) и т. п. Выпускаемая агрегатная унифицированная система радиорелейных приборов (АСУ РРП) предназначена для автоматизации технологических процессов в различных отраслях промышленности.

Радиоизотопные терморегуляторы. Изменение температуры ведет к изменению плотности, а следовательно, и объема тела. Оба этих параметра, как следует из изложенного в предыдущем параграфе, весьма точно могут быть измерены с помощью радиоизотопных схем.

Радиоизотопные терморегуляторы (например, РТ-2) предназначены для автоматического поддержания заданного температурного режима в нагревательных либо холодильных установках.

## ЛИТЕРАТУРА

- Боуэн Г., Гиббсон Д. Радиоаквационный анализ. М., Атомиздат, 1968, 359с.
- Брода Э., Шенфельд Т. Применение радиоактивности в технике. М., ГИФМЛ, 1959, 443с.
- Бродский А. И. Химия изотопов. М., изд-во АН СССР, 1957, 595с.
- Верещинский И. В., Пикаев А. К. Введение в радиационную химию. М., Изд-во АН СССР, 1963, 407с.
- Гайсинский М. Ядерная химия и ее приложения. М., ИЛ, 1961, 747с.
- Глестон С. Атом, атомное ядро, атомная энергия. М., ИЛ, 1961, 648с.
- Джагацпаян Р. В. и др. Применение радиоактивных изотопов для контроля химических процессов. М., ГХИ, 1963, 215с.
- Краткий курс радиохимии. Под редакцией А. В. Николаева, М., «Высшая школа», 1969, 335с.
- Лаврухина А. К., Колесов Г. М. Изотопы во Вселенной. М., Атомиздат, 1965, 114с.
- Марголис Я. Л. Меченые атомы в катализе. М., изд-во АН СССР, 1958, 58с.
- Маргулис У. Я. Радиации и защита. М., Атомиздат, 1969, 120с.
- Марьинов Б. М. Радиометрическое титрование. М., Атомиздат, 1971, 124с.

- М и к л у х н н Г. П. Изотопы в органической химии. Киев, изд-во АН УССР, 1961, 731с.
- М у р и н А. Н. Физические основы радиохимии. М., «Высшая школа», 1971, 288с.
- Н е й м а н М. Б., Д. Г а л. Применение радиоактивных изотопов в химической кинетике. М., «Наука», 1970, 372с.
- Н е с м е я н о в А. Н. Радиохимия. М., «Химия», 1972, 591с.
- Н е ф е д о в В. Д. и др. Радиоактивные изотопы в химических исследованиях. Л.— М., «Химия», 1965, 300с.
- Радиохимия и химия ядерных процессов. Под редакцией А. Н. Мурина и др. Л., ГХИ, 1960, 784с.
- Р е ф о р м а т с к и й И. А. Горячие и изотопные лаборатории. М., Атомиздат, 1971, 279с.
- Р о г и н с к и й С. З. Теоретические основы изотопных методов изучения химических реакций, М., изд-во АН СССР, 1956, 611 с.
- С п и и к с Д. Ж. и др. Введение в радиационную химию, М., Атомиздат, 1967, 614с.
- Ф р и д л е р Г. и др. Ядерная химия и радиохимия. М., «Мир», 1967, 567с.
- Ш у м и л о в с к и й Н. Н., М е л ь т ц е р Л. В. Применение ядерных излучений в устройствах автоматического контроля технологических процессов. М.— Л., ГЭИ, 1958, 114с.

|                       |   |
|-----------------------|---|
| Предисловие . . . . . | 3 |
|-----------------------|---|

## Раздел I

### ИЗОТОПИЯ. СТАБИЛЬНЫЕ И РАДИОАКТИВНЫЕ ИЗОТОПЫ

|                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                           |       |
|-----------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|-------|
| Глава 1. Элементы теории строения атомного ядра . . . . .                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                 | (5)   |
| Протонно-нейтронная модель атомного ядра (5). Изотопы (6). Энергия связи нуклонов и устойчивость атомного ядра (8). Ядерные силы. Взаимодействие между нуклонами в ядре (10). Оболочечная модель ядра. «Магические» числа нуклонов (13).                                                                                                                                                                                                                                                                                                                  |       |
| Глава 2. Стабильные изотопы . . . . .                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                     | (14). |
| Открытие изотопии (14). Классификация стабильных изотопов (16). Закономерности распространения стабильных изотопов в природе (19). Закон постоянства изотопного состава (23). Изотопный эффект. Влияние изотопии на физические свойства химических соединений (26). Влияние изотопного состава соединений на химическое равновесие. Реакции изотопного обмена (32). Влияние изотопного состава соединений на скорость химической реакции (35). Концентрирование и разделение стабильных изотопов (37). Характеристика некоторых стабильных изотопов (48). |       |
| Глава 3. Типы радиоактивного распада . . . . .                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                            | (50)  |
| Скорость радиоактивного распада (51). Альфа-распад (52). Бета-распад (54). Электронный захват (56). Гамма-распад (56). Спонтанное деление ядра (58).                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                      |       |
| Глава 4. Естественные радиоактивные изотопы . . . . .                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                     | (59)  |
| Естественные радиоактивные элементы в периодической системе (59). Развитие и превращение элементов по Вселенной (62). Легкие естественные радиоактивные изотопы (66). Срединные естественные радиоактивные изотопы (67). Тяжелые естественные радиоактивные изотопы. Радиоактивные семейства (68). Радиометрическое определение абсолютного возраста горных пород и археологических материалов (72).                                                                                                                                                      |       |
| Глава 5. Искусственные радиоактивные изотопы . . . . .                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                    | (74)  |
| Ядерные реакции. Общие положения (75). Источники заряженных частиц и нейтронов (79). Классификация ядерных реакций (81). Реакции деления ядер тяжелых элементов (86). Ядерные реакторы (88). Состояние радиоактивных изотопов в ультрамалых концентрациях (91). Методы выделения и концентрирования радиоактивных изотопов (93). Реакции отдачи. Химия «горячих» атомов (100). Получение новых химических элементов (102).                                                                                                                                |       |

## Раздел II

### МЕТОДЫ РАБОТЫ СО СТАБИЛЬНЫМИ И РАДИОАКТИВНЫМИ ИЗОТОПАМИ

- Глава 6. Методы определения и анализа стабильных изотопов (108). Масс-спектрометрический анализ (108). Другие методы изотопного анализа (110). Изотопный анализ воды (111).
- Глава 7. Измерение радиоактивного излучения . . . . . (113). Единицы радиоактивности (113). Основные методы регистрации радиоактивного излучения (114). Относительные и абсолютные измерения радиоактивности (123).
- Глава 8. Дозиметрия и техника безопасности при работе с радиоактивными веществами . . . . . (124). Дозы облучения (124). Биологическое действие излучения (125). Предельно допустимые уровни радиации для человека (126). Принципы организации лабораторий и работ с радиоактивными веществами (127).

## Раздел III

### ПРИМЕНЕНИЕ ИЗОТОПОВ В ХИМИЧЕСКИХ ИССЛЕДОВАНИЯХ

- Глава 9. Метод меченых атомов . . . . . (129). Реакции обмена. Общие положения (129). Кинетика реакций обмена (132). Механизмы реакций обмена (133). Закономерности обмена некоторых элементов (135). Исследование строения и равноценности связей в химических соединениях (139). Применение метода меченых атомов для исследования механизмов химических реакций (141). Изотопно-кинетический метод исследования механизмов химических реакций (152).
- Глава 10. Применение радиоактивных изотопов в аналитической химии . . . . . (153). Определение элементов по их естественной радиоактивности (154). Определение элементов с помощью радиоактивных реагентов (154). Метод изотопного разбавления (155). Радиометрическое титрование (157). Разработка методов разделения элементов. Изучение соосаждения (161). Определение растворимости труднорастворимых соединений (163). Активационный анализ (165). Методы анализа, основанные на проникающей либо отражающей способности радиоактивного излучения (169).
- Глава 11. Применение изотопов в физико-химических исследованиях . . . . . (172). Исследование химических равновесий (172). Определение констант нестойкости комплексных соединений в растворах (173). Исследование диффузии и самодиффузии (175). Исследование фазовых гетерогенных равновесий (177). Исследование поверхности твердых тел (179). Исследование адсорбции (183). Проблемы катализа (184). Проблемы электрохимии (189).

## Раздел IV

### РАДИАЦИОННО-ХИМИЧЕСКИЕ ПРОЦЕССЫ

- Глава 12. Элементы радиационной химии . . . . . (195). Вводные положения (195). Стадии и типы радиационно-химических процессов (197). Радиационная химия газов (199). Радиационная химия воды (201). Радиолиз органических соединений (204). Радиационное окисление органических соединений (206). Радиолиз водных растворов органических соединений (208). Радиационная полимеризация

(209). Влияние собственной радиоактивности на физико-химические свойства твердых тел (211). Влияние внешнего облучения на физико-химические свойства твердых тел (215).

## Раздел V

### ПРИМЕНЕНИЕ ИЗОТОПОВ В ХИМИЧЕСКОЙ ПРОМЫШЛЕННОСТИ

|                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                            |       |
|----------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|-------|
| Глава 13. Применение изотопов для разработки технологии производственных процессов и операций . . . . .                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                    | (217) |
| Применение изотопов для разработки технологии химических процессов (217). Разработка техники производственных операций в химической промышленности (223).                                                                                                                                                                                                                                                                                                                  |       |
| Глава 14. Радиоактивные изотопы в приборах контроля и автоматизации технологических процессов в химической промышленности (225). Элементы теории приборов с радиоизотопными датчиками (225). Погрешности измерительных схем приборов на основе ионизирующего излучения (228). Приборы контроля с радиоактивными датчиками, применяемые в химической промышленности (229). Приборы автоматизации с радиоактивными датчиками, применяемые в химической промышленности (235). |       |
| Литература . . . . .                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                       | (236) |

*Юрий Яковлевич Фиалков, докт. хим. наук*

#### Применение изотопов в химии и химической промышленности

Редактор издательства инж. *В. И. Кравец*  
Переплет художника *А. М. Коленко*  
Художественный редактор *М. Д. Шевченко*  
Технический редактор *Н. И. Старченкова*  
Корректор *Т. Е. Царинская*

Сдано в набор 24. VI. 1974 г. Подписано к печати 14. X. 1974 г. Формат бумаги 84x108<sup>1</sup>/<sub>32</sub>. Бумага типографская № 2. Объем: 12,6 усл. печ. л.; 12,77 уч.-изд. л. Тираж 2000. Зак. № 5-10. БФ 04053. Цена 92 коп.

Издательство «Техніка», 252601, Киев, 1, ГСП, Пушкинская, 28

Отпечатано с матриц Головного предприятия республиканского производственного объединения «Полиграфкинг» Госкомиздата УССР, Киев, Довженко, 3 на Харьковской книжной фабрике «Коммунист» республиканского производственного объединения «Полиграфкинг» Госкомиздата УССР, Харьков, ул. Энгельса, 11,

Отсканировал Семенюченко Владимир  
chem\_vova@mail.univ.kiev.ua; vova2002@mail.ru